

На правах рукописи

ХИЗБУЛЛИН ФАИЗ ФАРВАЗОВИЧ

**ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ ДИБЕНЗО-*h*-ДИОКСИНЫ И
ДИБЕНЗОФУРАНЫ: ОЦЕНКА ОПАСНОСТИ И МИНИМИЗАЦИЯ
ОБРАЗОВАНИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ХЛОРООРГАНИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА**

03.00.16 – Экология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

КАЗАНЬ - 2006

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации и в Государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский институт безопасности жизнедеятельности Республики Башкортостан»

Научный консультант: д. х. н., проф.
Майстренко Валерий Николаевич

Официальные оппоненты: д. х. н., проф.
Будников Герман Константинович

д. х. н., проф.
Шпигун Олег Алексеевич

д. т. н., с.н.с.
Минигазимов Наил Султанович

Ведущая организация: Институт проблем экологии и эволюции им.
А.Н. Северцова РАН

Защита диссертации состоится 21 февраля 2006 года в 14 ч. на заседании диссертационного Совета Д 212.081.19 при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И.Лобачевского Казанского государственного университета

Автореферат разослан « » _____ 2006 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,

доктор химических наук, профессор



Г. А. Евтюгин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Угроза загрязнения окружающей среды *стойкими органическими загрязнителями* (СОЗ) привела мировое сообщество к принятию Стокгольмской конвенции о СОЗ, которая вступила в силу 17 мая 2004 года. Правительство РФ подписало ее 22 мая 2004 года. К СОЗ относятся вещества, обладающие токсичностью, длительным периодом полураспада (в воздухе 2-5 дней, в воде 4-6 месяцев, в почве – более года), способностью к биоаккумуляции, склонностью к трансграничному переносу. К ним относятся и полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ), являющиеся побочными продуктами многих химических производств. Наибольшую опасность представляют 2,3,7,8-замещенные конгенеры ПХДД и ПХДФ, среди которых наиболее токсичным является 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*n*-диоксин (2,3,7,8-ТХДД).

Ксенобиотики диоксинового ряда образуются при производственных процессах, целью которых является получение ароматических и алифатических хлор- и броморганических соединений, неорганических галогенидов. Промышленными технологиями, в процессе которых возможно генерирование диоксиновых соединений, являются процессы производства хлорфенолов и их производных, хлорбензолов, полихлорированных бифенилов и их замещенных производных, синтез хлоралифатических соединений, процессы с использованием хлорсодержащих интермедиатов и т. д.

Среди причин, способствующих поступлению диоксинов в природную среду, можно выделить следующие: во-первых, функционирование несовершенных технологий производства продукции химической, целлюлозно-бумажной, металлургической и иной промышленности; во-вторых, использование продукции, содержащей примеси диоксинов, и в третьих, несовершенство технологий уничтожения, захоронения или утилизации бытового мусора, отходов химических и иных производств.

В Федеральной программе «Защита окружающей природной среды и населения от диоксинов и диоксиноподобных токсикантов» (Постановление Правительства РФ от 5 ноября 1995 г. № 1102), а также в ряде региональных программ подчеркивается, что необходимо проводить системные исследования с разработкой практических мероприятий по уменьшению поступления ПХДД/Ф от источников загрязнения в окружающую среду. Систематические исследования необходимы и для установления обоснованных нормативов предельно допустимого содержания ПХДД/Ф в сточных водах и шлаках, которые на сегодняшний день отсутствуют.

Таким образом, выявление возможных источников загрязнения окружающей среды веществами типа диоксинов на предприятиях хлорорганического синтеза и разработка технических решений по минимизации их воздействия на природную среду представляет актуальную проблему.

Цель работы:

Выявление путей и механизмов образования полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов на предприятиях крупнотоннажного производства химических продуктов хлорорганического синтеза и разработка концепции минимизации поступления диоксинов в природную среду от химических предприятий.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Выявление источников, масштабов и закономерностей распределения ПХДД/Ф в технологических потоках производственного цикла и при утилизации химически опасных отходов путем сжигания в высокотемпературных печах, в сточных водах и шламонакопителях предприятий хлорорганического синтеза.
- Оценка барьерной роли биологических очистных сооружений для ПХДД/Ф на пути от источников образования до природных водоемов и судьбы диоксинов при долговременном хранении шламов биологических очистных сооружений предприятий хлорорганического синтеза.
- Разработка технологических решений для минимизации поступления ПХДД/Ф в окружающую среду в процессе промышленного производства хлорорганических продуктов и утилизации их отходов и алгоритма эколого-аналитического контроля ПХДД/Ф в жизненном цикле химических продуктов.
- Модификация и унификация стадий пробоподготовки при определении ПХДД/Ф в химических продуктах. Разработка и метрологическая аттестация методик анализа ПХДД/Ф в химических продуктах.

Научная новизна.

- Обоснована методология и разработаны подходы к созданию концепции управления минимизацией образования полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов на предприятиях крупнотоннажного производства химических продуктов хлорорганического синтеза. На основании исследований условий образования ПХДД/Ф в технологических потоках

производственного цикла предложена и обоснована возможность получения «чистых» от диоксинов химических продуктов хлорфенольного ряда.

- Предложен не известный ранее механизм хлоролиза графитового хлоратора, объясняющий образование полихлорированных дибензофуранов и их предшественников при хлорировании фенола.
- Впервые на основе систематических исследований предприятий хлорорганического синтеза установлены закономерности распределения ПХДД/Ф в технологических потоках и в системе очистных сооружений, присущих конкретному типу производств. Показано, что невоздушное поступление ПХДД/Ф в природную среду от печей сжигания токсичных отходов достигает 90% от общей их эмиссии. Выявлена возможность увеличения миграционной способности ПХДД/Ф в сточных водах в присутствии значительных концентрациях органических веществ, несмотря на плохую их растворимость в воде.
- Выявлены вторичные источники образования ПХДД/Ф в системе очистных сооружений предприятий хлорорганического синтеза. Обнаружено и экспериментально доказано образование 2,3,7,8-тетрахлордибензофурана в сточных водах в случае гиперхлорирования гипохлоритом натрия при его несанкционированных сбросах в систему очистных сооружений. Выявлены процессы биохимического новообразования высокохлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов и их дехлорирования с последующим накоплением высокотоксичных 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*n*-диоксина и 2,3,7,8-тетрахлордибензофурана в шламах биологических очистных сооружений.
- Найден эффективный способ очистки от ПХДД/Ф сточных вод путем осаждения на гидроксидах алюминия и железа. На примере сточных вод печи сжигания жидких отходов показана эффективность локальной очистки от ПХДД/Ф в местах их образования.
- Предложена и обоснована новая унифицированная схема пробоподготовки для определения содержания ПХДД/Ф в химических продуктах методом хромато-масс-спектрометрии низкого разрешения, основанная на микроэкстракционном выделении определяемых веществ благодаря высоким коэффициентам распределения ПХДД/Ф между водой и гидрофобными органическими растворителями.

Практическая значимость работы.

Разработанные способы пробоподготовки положены в основу методик выполнения измерений массовых концентраций ПХДД/Ф в химических продуктах. Методика выполнения измерений массовых концентраций 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*n*-диоксина (2,3,7,8-ТХДД) и 2,3,7,8-тетрахлордibenзофурана (2,3,7,8-ТХДФ) в пробах дихлорэтана и винилхлорида (свидетельство №У 187/97 от 17.05.98 г.), методика выполнения измерений массовых концентраций 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ в пробах аминной соли 2,4-Д и других гербицидов, содержащих действующее вещество 2,4-Д (свидетельство № КГП.01.021.2002 от 03.09.2002 г) и методика выполнения измерений массовой концентрации 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*n*-диоксина и 2,3,7,8-тетрахлордibenзофурана в техническом продукте «Агидол-1» методом сочетания капиллярной газовой хроматографии и масс-спектрометрии низкого разрешения (свидетельство № КГП.01.025.2002 от 29.10.2002 г.) внедрены в Башкирском республиканском научно-исследовательском экологическом центре.

Предложена технологическая схема узла перегонки перхлорэтилена на промышленном производстве гербицида «Луварам» и технической 2,4-Д кислоты, которая принята к внедрению в ОАО «Уфахимпром».

Разработана технологическая схема локальной очистки сточных вод печи сжигания хлорорганических отходов. Полученные результаты использованы при проектировании опытно-промышленной установки локальной очистки сточных вод печи сжигания на ЗАО «Каустик».

Положения, выносимые на защиту:

- Концепция управления минимизацией образования ПХДД/Ф на предприятиях хлорорганического синтеза, состоящая в выявлении основных источников их образования во всем жизненном цикле химического продукта.
- Результаты инвентаризации источников образования ПХДД/Ф в процессах промышленного производства гербицида на основе производных хлорфеноксисукусных кислот и винилхлорида-мономера.
- Научно-обоснованные рекомендации по минимизации образования ПХДД/Ф в технологических процессах и в системе очистных сооружений.
- Закономерности распределения ПХДД/Ф в технологических потоках и при утилизации химически опасных отходов путем сжигания в высокотемпературных печах, в сточных водах предприятий хлорорганического синтеза и шламонакопителях.

- Результаты биохимического превращения полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов в шламонакопителях при долговременном хранении.
- Метрологически аттестованные методики выполнения измерений массовых концентраций ПХДД/Ф в продукции хлорной промышленности методом хромато-масс-спектрометрии низкого разрешения.

Апробация работы.

Результаты исследований по теме диссертации были представлены на Международном конгрессе по аналитической химии (Москва, 1997); Питтсбургской конференции по аналитической химии и прикладной спектроскопии PITTCON'98 (Новый Орлеан, Луизиана, США, 1998); XI Российской конференции по экстракции (Москва, 1998); III Всероссийской конференции «Экоаналитика-98» (Краснодар, 1998); 18 Международном симпозиуме по галогенированным органическим загрязнителям окружающей среды «Диоксин-98» (Стокгольм, Швеция, 1998); III Международном симпозиуме по приборному обеспечению в аналитической химии и компьютерным технологиям «InCom» (Дюссельдорф, Германия, 1998); 19 Международном симпозиуме по галогенированным органическим загрязнителям окружающей среды «Диоксин-99» (Венеция, Италия, 1999); Всероссийской конференции «Диоксины и родственные соединения: экологические проблемы, методы контроля» (Уфа, 2001); 2-м Международном конгрессе по управлению отходами «WasteTech-2001» (Москва, 2001); 21 Международном симпозиуме по галогенированным органическим загрязнителям окружающей среды «Диоксин-2001» (Кьенжу, Корея, 2001); Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 2002); 22 Международном симпозиуме по галогенированным органическим загрязнителям окружающей среды «Диоксин-2002» (Барселона, Испания, 2002); Международном экологическом форуме «Environment and Human Health» (Санкт-Петербург, 2003); II Всероссийской конференции по проблемам диоксинов (Уфа, 2004).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 46 работ, в т.ч. 1 монография, 11 статей в рекомендованных ВАК изданиях, 15 статей в других изданиях, 19 работ в материалах симпозиумов и конференций.

Личный вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в формировании научного направления, активном участии во всех этапах исследования, постановке конкретных задач и

их экспериментальном решении, интерпретации и обсуждении экспериментальных данных.

Структура и объем работы.

Работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемых литературных источников и приложений. Диссертация изложена на 291 странице машинописного текста, содержит 33 рисунков, 38 таблиц, 322 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В литературном обзоре дается введение в проблему и обосновывается актуальность темы диссертации. Приведен обзор и анализ литературных данных по проблеме загрязнения ПХДД/Ф окружающей среды предприятиями химической промышленности. Рассмотрены физико-химические, токсические свойства ПХДД/Ф, основные источники поступления в окружающую среду, особенности распределения в объектах окружающей среды и транспорта в природных средах, вопросы нормирования ПХДД/Ф.

Рассмотрены предприятия хлорорганического синтеза как источники образования ПХДД/Ф, проблема утилизации отходов этих предприятий путем высокотемпературного сжигания и современные способы очистки сточных вод промышленных предприятий от диоксинов.

Рассмотрены подходы к организации эколого-аналитического мониторинга ПХДД/Ф на предприятиях хлорорганического синтеза.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись: предприятия хлорорганического синтеза ОАО «Уфахимпром» и ЗАО «Каустик», их продукция, печи сжигания токсичных отходов, сточные воды, избыточные и активные илы, шламы, шламонакопители.

Описаны методы исследования, техника и условия проведения экспериментов. Анализ проб выполнялся на хромато-масс-спектрометрической системе фирмы Finnigan MAT, включающей газовый хроматограф Varian 3400, масс-спектрометр INCOS 50 низкого разрешения и систему управления приборным комплексом, обработки и хранения хроматографических и масс-спектральных данных DG 10SP.

Глава 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Оптимизация условий определения ПХДД/Ф в химических продуктах

Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны являются продуктами техногенной деятельности человека. Они никогда не были целевыми продуктами синтеза, кроме небольших количеств, предназначенных для аналитических и токсикологических исследований. Их накопление в окружающей среде связано в основном с функционированием производств, основанных на использовании соединений хлора и углерода. Определение содержания ПХДД/Ф в промышленных продуктах, которые являются потенциальными источниками загрязнения объектов окружающей среды, немногочисленны и не носят системного характера. Отсутствие массовых обследований объясняется высокой стоимостью анализа и ограниченным числом лабораторий, способных выполнять такие исследования. Широко распространенные зарубежные методики (US EPA 1613, 8290, 8280 и др.) дорогостоящи, трудоемки и ориентированы на определение ПХДД/Ф в объектах окружающей среды, биологических средах, летучей золе и химических отходах.

В этой связи была поставлена задача упростить стандартные аналитические методики, адаптировать их к российским условиям, а также оптимизировать их применительно к промышленным химическим продуктам. Контроль за содержанием ПХДД/Ф в технических продуктах включает помимо пробоотбора три основные стадии: пробоподготовку, газохроматографическое разделение смеси на компоненты и их селективную регистрацию и идентификацию с использованием масс-спектрометрии. Проблема определения ПХДД/Ф в технических продуктах состоит в том, что как сам продукт, так и сопутствующие примеси могут быть структурно подобны ПХДД/Ф. Поэтому в процессе пробоподготовки требуется отделение или полное удаление матрицы, чтобы исключить помехи в конечном определении. Так, при анализе производных 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д кислоты) соединениями, мешающими определению ПХДД/Ф, являются хлорированные феноксифенолы, которые при введении в хроматограф могут давать ПХДД; хлорированные дифениловые эфиры, которые дают фрагменты с теми же массами и числом атомов хлора, что и соответствующие ПХДФ; бис(хлорфенокси)метаны, которые, являясь продуктами деструкции 2,4-Д кислоты, имеют такое же хроматографическое время удерживания, как ПХДД. При анализе технических продуктов необходима эффективная и се-

лективная пробоподготовка с целью максимального снижения матричного эффекта.

В качестве объектов аналитического контроля на содержание ПХДД/Ф были выбраны продукты крупнотоннажных хлорорганических производств (2,4-Д кислота, аминная соль 2,4-Д, четыреххлористый углерод, 1,2-дихлорэтан, винилхлорид-мономер, эпихлоргидрин, синтетический глицерин, 4-метил-2,6-дитретбутилфенол). В качестве экстрагентов для извлечения ПХДД/Ф из проб химических продуктов использовались *n*-гексан и хлористый метилен. В качестве модельных соединений были выбраны 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*n*-диоксин, 2,3,7,8-тетрахлордibenзофуран, октахлордibenзо-*n*-диоксин и октахлордibenзофуран, так как предполагалось, что остальные хлорзамещенные дibenзо-*n*-диоксины и дibenзофураны имеют близкие к ним экстракционные и адсорбционные характеристики.

Было показано, что практически все исследуемые соединения наиболее полно извлекаются однократной экстракцией как хлористым метиленом, так *n*-гексаном. Полнота извлечения диоксинов из реальных проб обеспечивалась тремя последовательными экстракциями растворителя порциями по 50 мл. Следует отметить, что экстракция хлористым метиленом осложнялась образованием стойкой эмульсии (особенно в случае проб с 2,4-Д), которая расслаивалась в течение 1 ч. При использовании *n*-гексана эмульсия разрушалась в течение 10-ти минут, поэтому последующие экстракционные исследования проводили с использованием этого растворителя.

В случае технического продукта «Агидол-1» (4-метил-2,6-дитретбутилфенол) был предложен следующий способ пробоподготовки: учитывая тот факт, что это вещество хорошо растворимо в *n*-гексане, гексановый раствор после добавления стандартов экстракции пропускали через колонку, заполненную углем на силикагеле. Элюат отбрасывали. Колонку промывали толуолом в обратном направлении. Полученный элюат содержал определяемые вещества и подвергался стандартной процедуре очистки экстракта.

Было установлено, что необходимо удалить основную часть сопутствующих соединений из экстрактов до их очистки на многослойной колонке. Поэтому экстракты после упаривания экстрагента до 0,5 мл подвергались последовательной промывке бидистиллированной водой (100 мл), 20%-ным водным раствором гидроксида калия (25 мл), 5%-ным водным раствором хлорида натрия (50 мл), концентрированной серной кислотой (3×25 мл), 5%-ным водным раствором хлорида натрия (3×50 мл), что обеспечивало наиболее полное удаление кислотных и основных соединений.

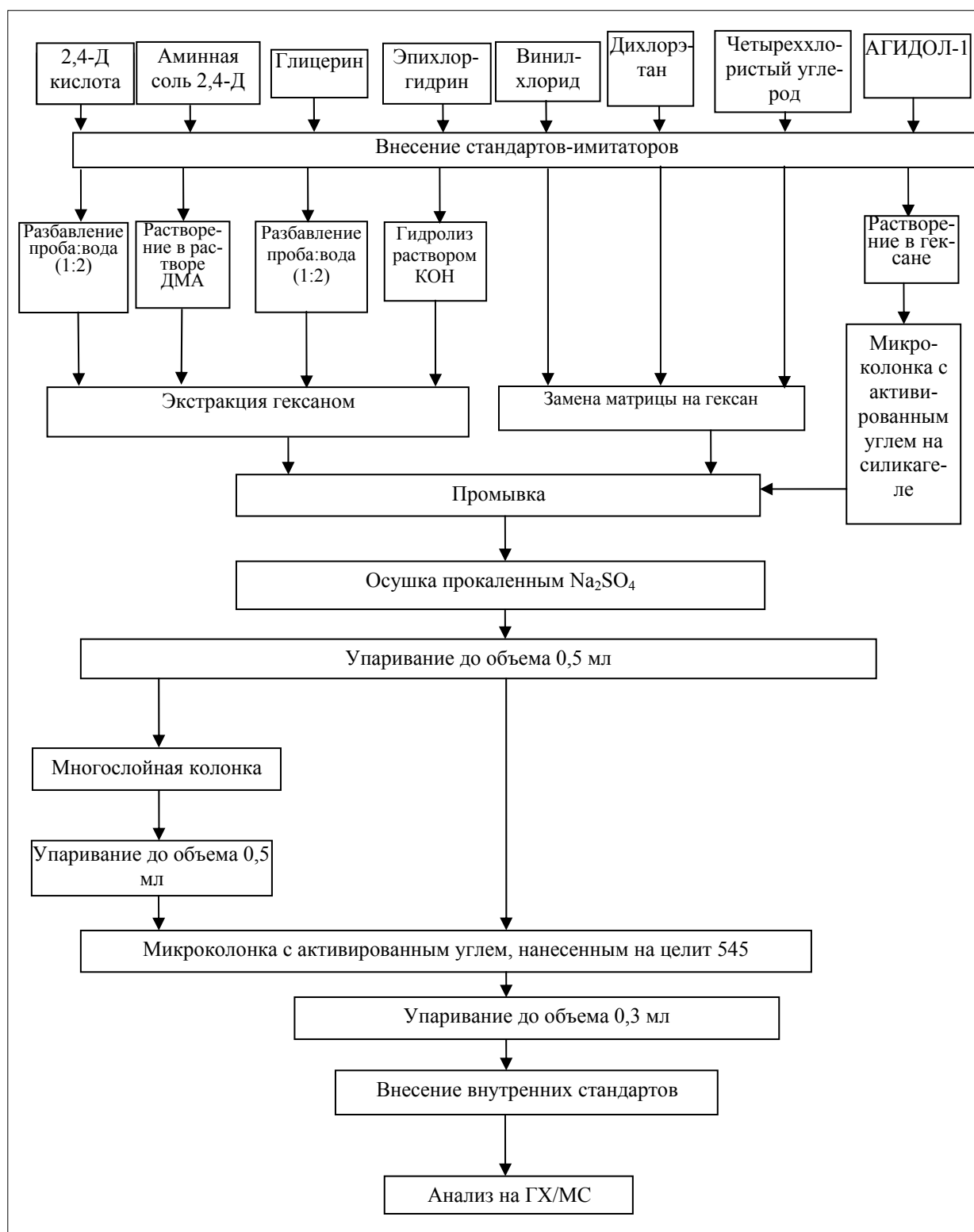


Рис. 1. Унифицированная схема пробоподготовки химических продуктов для определения содержания ПХДД/Ф методом ГХ/МС низкого разрешения

Для дальнейшей очистки экстрактов были использованы многослойные колонки, отличающиеся расположением слоев и количеством сорбентов. Наиболее оптимальной оказалась колонка, заполненная сорбентами в следующем порядке (снизу вверх): 0,5 г силикагеля; 1 г силикагеля, модифицированного нитратом серебра; 0,5 г силикагеля; 2 г силикагеля, модифициро-

ванного серной кислотой; 0,5 г силикагеля; 0,5 г силиката калия и 0,5 г безводного сульфата натрия. Было установлено, что наиболее полная десорбция исследуемых соединений наблюдается при использовании 100 мл *n*-гексана.

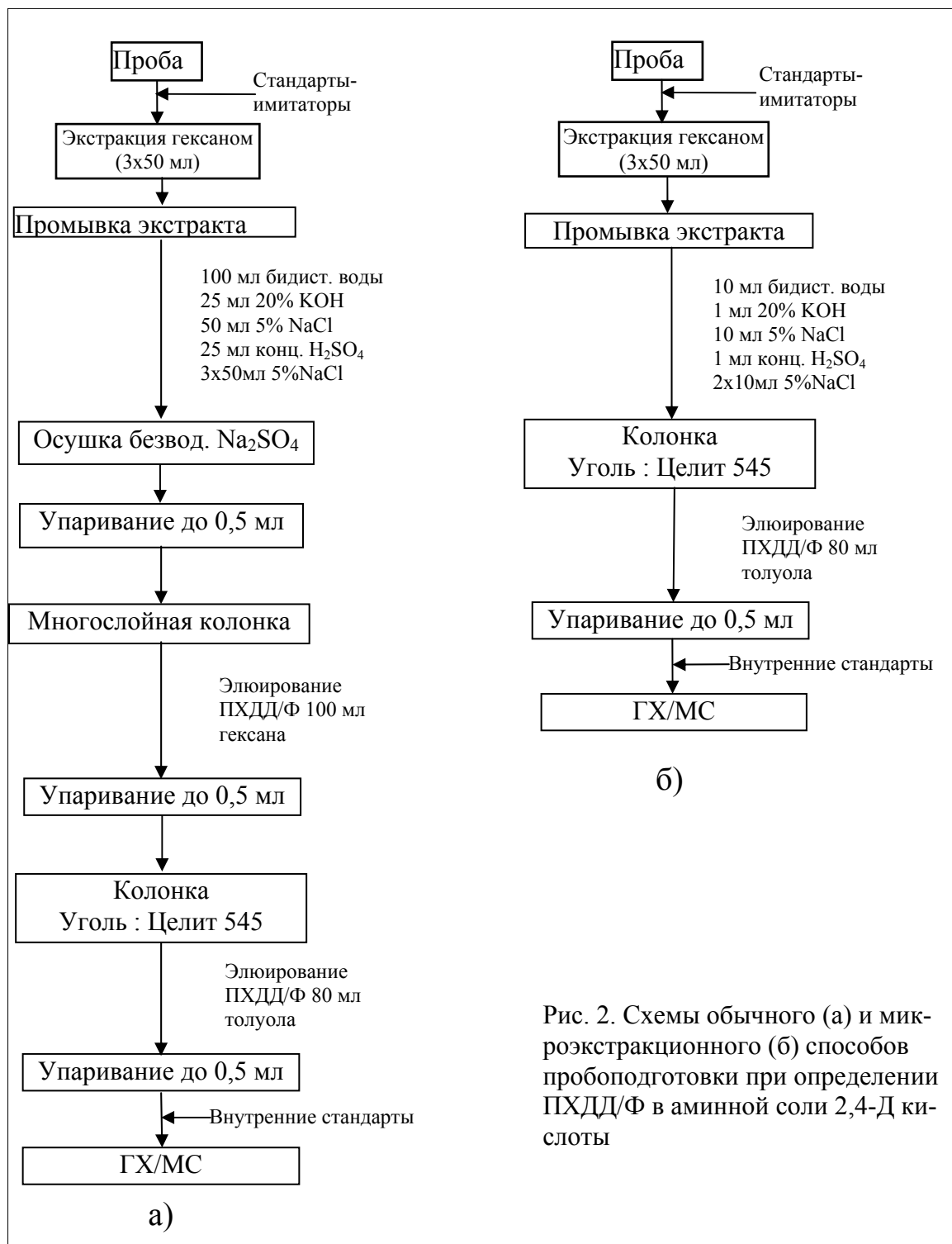


Рис. 2. Схемы обычного (а) и микроэкстракционного (б) способов пробоподготовки при определении ПХДД/Ф в аминной соли 2,4-Д кислоты

Окончательную очистку экстрактов от непланарных органических соединений и одновременное концентрирование диоксинов проводили на микроколонке с сорбентом, состоящим из активированного угля ФАС-МД и целита 545. Установлено, что для количественного извлечения и концентрирования модельных соединений из гексановых растворов достаточно использо-

вать 500 мг сорбента с соотношением уголь : целит 1:10. В качестве десорбирующего растворителя использовали толуол. При пропускании в обратном направлении 80 мл толуола достигается максимально возможное (92-94%) элюирование исследуемых соединений.

На основании проведенных исследований предложена унифицированная схема пробоподготовки для различающихся по физико-химическим свойствам, составу и степени загрязнения химических продуктов при хромато-масс-спектрометрическом определении содержания ПХДД и ПХДФ (рис. 1).

Таблица 1

Содержание ПХДД/Ф в химических продуктах

Химический продукт	Содержание ПХДД/Ф, нг ТЭ/г
Винилхлорид	<0,002
Дихлорэтан	<0,01
Четыреххлористый углерод	0,005-0,010
Эпихлоргидрин	0,5-1
Глицерин	0,5-1
Аминная соль 2,4-Д	4-6
2,4-Д кислота	6-10
Агидол-1	<0,005

Благодаря высоким коэффициентам распределения ПХДД/Ф между водой и гидрофобными органическими растворителями было предложено использовать их микроэкстракционное концентрирование для продуктов из водных растворов (рис. 2). На примере аминной соли 2,4-Д показано, что уменьшение объема *n*-гексана от 50 до 1 мл при проведении трехкратной экстракции не оказывает существенного влияния на эффективность извлечения исследуемых соединений. При полученном соотношении объемов органической и водной фаз ($r=V_o/V_w=1:50$) происходит количественный переход ПХДД/Ф из водной фазы в небольшой слой экстрагента. Степень концентрирования ПХДД/Ф увеличивается, в результате чего при использовании микроэкстракции появляется возможность концентрирования ПХДД/Ф без дополнительной операции упаривания экстракта. Кроме того, после проведения кислотнo-щелочной обработки микроэкстракт не нуждается в дальнейшей очистке на многослойной силикагелевой колонке. Применение микроэкстракции позволило уменьшить число подготовительных стадий к анализу, существенно уменьшить расход реактивов и сократить продолжительность

пробоподготовки до 6 ч, что в два раза меньше чем при пробоподготовке по обычной схеме и тем самым значительно повысить производительность анализа.

Оптимизированные способы пробоподготовки были использованы для оценки опасности химических продуктов предприятий хлорорганического синтеза (табл. 1) с точки зрения содержания ПХДД/Ф.

3.2. Образование диоксинов при производстве хлорфенолов и их производных (на примере производства аминной соли 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты)

Хлорированные фенолы широко применяются еще с 1930-х годов в качестве различного рода пестицидов и являются технологическими предшественниками многих других продуктов. Данные по содержанию диоксинов в гербицидах на основе 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д кислоты) впервые были опубликованы в конце 1980-х гг. По имеющимся данным концентрация диоксинов составляла на тот период от 2 до 10 нг/г. Промышленное производство хлорированных фенолов и их производных (диметиламинная соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, торговое название гербицида «Луварам») было начато в 1969 году.

В производстве гербицида «Луварам» и 2,4-Д кислоты первые три стадии являются общими (рис. 3):

- хлорирование фенола;
- выделение чистого 2,4-дихлорфенола (2,4-ДХФ) и получение 2,4-дихлорфенолята натрия;
- получение натриевой соли 2,4-Д кислоты конденсацией 2,4-дихлорфенолята натрия с натриевой солью монохлоруксусной кислоты.

Далее технологическая схема – раздельная. Схема производства гербицида «Луварам» включает стадии:

- выделение 2,4-Д кислоты;
- получение разбавленного раствора диметиламинной соли 2,4-Д кислоты;
- очистка разбавленного раствора диметиламинной соли 2,4-Д кислоты от дихлорфенолов;
- концентрирование диметиламинной соли 2,4-Д кислоты;
- регенерация возвратного 2,4-дихлорфенола.

Схема производства 2,4-Д кислоты включает стадии:

- очистка разбавленного раствора натриевой соли 2,4-Д кислоты от дихлорфенолов;
- выделение 2,4-Д кислоты и центрифугирование.

В качестве экстрагента и реакционной среды в технологическом цикле циркулирует перхлорэтилен (ПХЭ), который периодически подвергается регенерации (щелочной промывке).

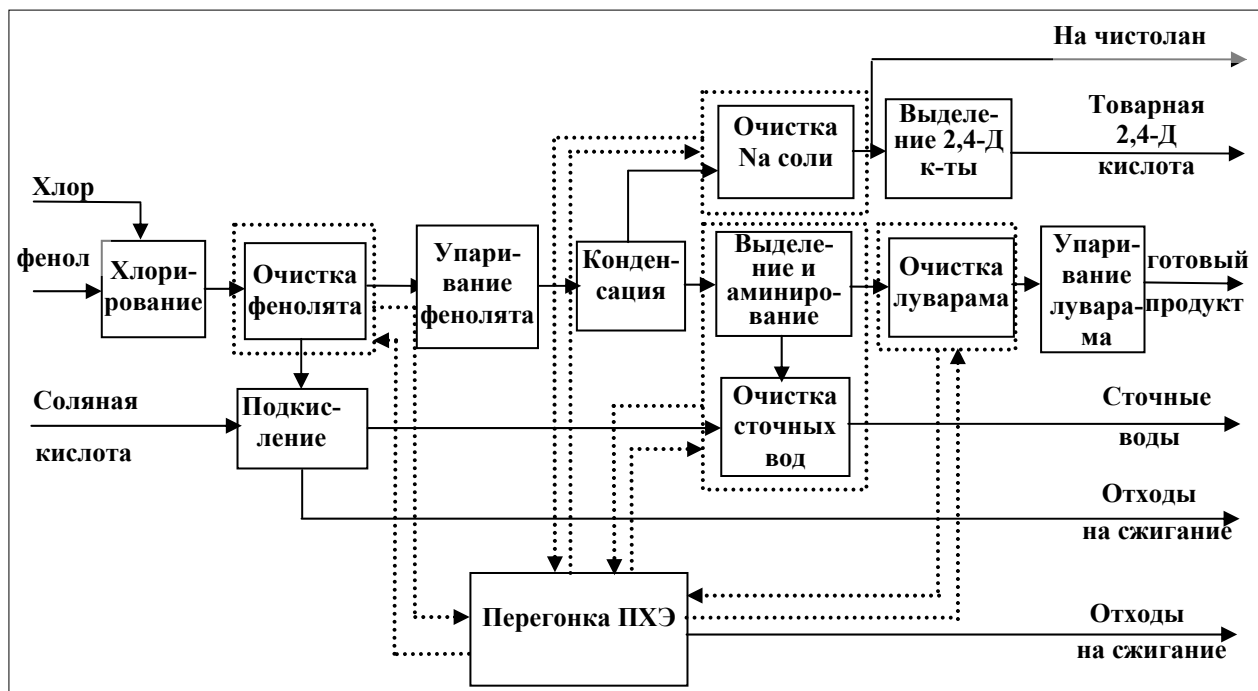


Рис. 3. Технологическая схема производства гербицида аминной соли 2,4-Д. Пунктирными линиями показана циркуляция перхлорэтилена

Целью обследования являлось установление уровня содержания ПХДД/Ф и возможных источников их образования во всех технологических потоках производства. Для этого были отобраны соответствующие пробы и проанализированы на содержание ПХДД/Ф. Для удобства сопоставления полученные концентрации ПХДД/Ф пересчитаны в нг ТЭ/ммоль органических веществ.

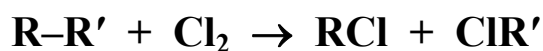
Как и следовало ожидать, исходный фенол и перхлорэтилен практически не содержат ПХДД/Ф. В процессе хлорирования фенола ПХДД/Ф образуются в относительно небольших количествах (1,52 нг ТЭ/ммоль). В упаренном водном растворе 2,4-дихлорфенолята натрия содержание ПХДД/Ф составило 12,64 нг ТЭ/ммоль. Наиболее благоприятные условия для образования диоксинов создаются в процессе конденсации (те же, что при упаривании, однако температура процесса 130...150 °С). Действительно, в конденсированной массе содержание ПХДД/Ф составляет 28,29 нг ТЭ/ммоль, т.е. более чем в 2 раза выше, чем в упаренном растворе 2,4-дихлорфенолята натрия.

В процессе выделения конденсированная масса подкисляется соляной кислотой, выделившиеся 2,4-Д кислота и 2,4-ДХФ растворяются в перхлорэтилене, а полученный раствор промывается водой. При этом новых количеств ПХДД/Ф не образуется, а те, что были в конденсированной массе, практически полностью переходят в перхлорэтилен, поэтому содержание ПХДД/Ф в перхлорэтиленовом растворе несколько выше, чем в исходном перхлорэтилене, подаваемом на экстракцию, а отделяющийся при выделении водно-солевой слой, представляющий собой довольно концентрированный (более 13 %) раствор хлорида натрия, практически не содержит ПХДД/Ф (0,18 нг ТЭ/л).

Установлено, что наибольшее количество ПХДД/Ф образуется при упаривании водного раствора регенерированного 2,4-ДХФ (температура в кубе отпарной колонны 130...140 °С, избыток щелочи). Так, в направляемом на упаривание растворе содержание ПХДД/Ф составляет всего 0,60 нг ТЭ/ммоль, а в процессе упаривания оно возрастает до 21,11 нг ТЭ/ммоль.

Таким образом, из результатов исследований следует, что большая часть ПХДД/Ф образуется в щелочных условиях при высоких температурах (упаривание растворов свежего и регенерированного 2,4-дихлорфенолятов натрия, конденсация). Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины могут образоваться при конденсации двух молекул соответствующих полихлорированных фенолов. Хлорированная масса содержит менее 1 % ортохлорфенола, 95...96 % дихлорфенолов и 3...4 % 2,4,6-трихлорфенола т.е. содержание 2,4,6-трихлорфенола примерно в 30 раз ниже, чем дихлорфенолов. Фактически содержания гексахлордибензо-*n*-диоксина (ГкХДД), гептахлордибензо-*n*-диоксина (ГпХДД) и октахлордибензо-*n*-диоксина (ОХДД) сопоставимы, а во многих потоках ОХДД является преобладающим. Образование же полихлорированных дибензофуранов из полихлорфенолов объяснить вообще затруднительно. Следовательно, ПХДД/Ф должны образовываться из других предшественников.

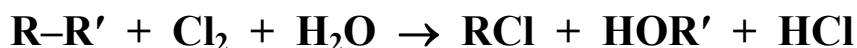
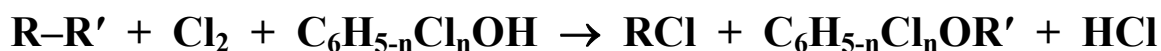
Для объяснения этих фактов предложен следующий механизм. На 90...95 % хлорирование проводится в непрерывном режиме в проточном реакторе, представляющем собой пластинчатый теплообменник, изготовленный из коробона (графита). Вполне вероятно, что поверхность графита, соприкасающаяся с реакционной массой, тоже постепенно хлорируется. Взаимодействие происходит по типу хлоролиза:



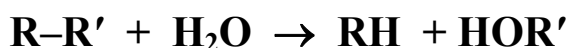
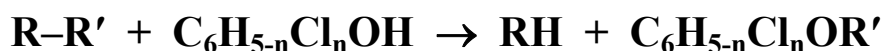
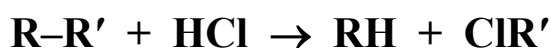
где R и R' – обозначение не одновалентных радикалов в обычном смысле (типа C₆H₅, и т.п.), а фрагменты супермолекулы графита, остающиеся связанными между собой.

Когда связи, соединяющие определенные фрагменты супермолекулы графита, подвергаются хлоролизу, эти фрагменты, такие как гексахлорбензол, декахлордифенил, отрываются от поверхности графита и переходят в реакционную массу. Конечно, могут быть и более крупные фрагменты типа полностью хлорированного антрацена, фенантрена, хризена и т.п., но нас в данном случае интересуют именно гексахлорбензол и декахлордифенил.

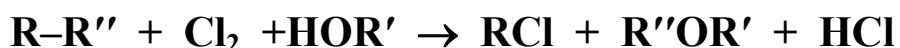
Кроме процесса хлоролиза возможно также и сопряженное присоединение хлора и фрагмента другой молекулы (фенол, частично хлорированный фенол, вода, которые всегда имеются в исходном феноле):



Таким образом, к поверхности графита оказываются пришитыми (именно связанными химической связью, а не адсорбированными) фенольные и гидроксильные группы. Эти фенольные фрагменты остаются пришитыми достаточно долгое время, и успевают глубоко прохлорироваться. Поскольку в реакционной массе среда очень кислая, возможно присоединение хлористого водорода, воды, фенола:



то есть, на поверхности графита появляются частично гидрированные фрагменты. Поскольку гидроксильные группы, присоединившиеся к поверхности графита, расположены очень близко к той части супермолекулы, при разрыве С-С связи с которой они присоединились, они вполне могут выступить в качестве второго компонента сопряженного присоединения:



Вследствие таких реакций на поверхности графита возникают структуры, уже содержащие центральный диоксиновый или фурановый цикл. Важно то, что не полностью хлорированные фрагменты не могут оторваться от поверхности графита. С течением времени, все связи рассматриваемого фраг-

мента подвергаются хлоролизу, и освободившийся фрагмент в виде готовой молекулы ОХДД или октахлордибензофурана (ОХДФ) переходит в реакционную массу. Если фрагмент, будучи еще связанным с супермолекулой, присоединил водород, образуется соответственно менее хлорированная молекула. Таким образом, предположение о хлорировании (хлоролизе) позволяет объяснить преобладание полихлорированных конгенов в составе ПХДД/Ф, а также наличие уже готовых молекул ПХДД/Ф в хлорированной массе (до контакта со щелочью и перхлорэтиленом).

В результате проведенных исследований на производстве хлорфенолов и их производных установлено:

- 1) ПХДД/Ф присутствуют практически во всех технологических потоках промышленного производства хлорфенолов и их производных.
- 2) Основными источниками образования ПХДД/Ф являются стадии, в которых используются щелочные растворы при высоких температурах: очистка хлорированной массы от "кислых" хлорфенолов (2,6-ДХФ и 2,4,6-ТХФ), получение и упаривание водного раствора 2,4-дихлорфенолята натрия, конденсация 2,4-дихлорфенолята натрия с натриевой солью монохлоруксусной кислоты, и в наибольшей степени – стадия упаривания водного раствора регенерированного 2,4-дихлорфенолята натрия. На стадии хлорирования фенола (вероятнее всего из-за хлорирования графита) образуются в основном предшественники ПХДД/Ф, сами ПХДД/Ф образуются в небольших количествах.
- 3) Образовавшиеся ПХДД/Ф (независимо от места образования) накапливаются в перхлорэтилене, участвующем на всех этапах производства в качестве экстрагента, и разносятся им во все технологические потоки.

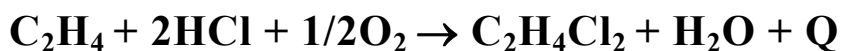
3.3. Образование диоксинов при производстве хлорированных олефиновых соединений (на примере производства винилхлорида-мономера)

Дихлорэтан является важным промежуточным продуктом в производстве поливинилхлорида (ПВХ). Более 90% суммарного производства дихлорэтана поступает для производства мономера винилхлорида. Производство ПВХ, большей частью, идет с применением дегидрохлорирования дихлорэтана. Исследования показали, что поливинилхлорид на протяжении всего жизненного цикла связан с образованием диоксинов более чем любой другой продукт.

Винилхлорид получают из 1,2-дихлорэтана газофазным дегидрохлорированием при высоких температурах (400-550 °С) и давлениях (20-30 атм) в

каталитических условиях. С точки зрения образования ПХДД/Ф производство винилхлорида-мономера имеет три возможных источника – стадия оксихлорирования этилена, стадия пиролиза дихлорэтана и стадия утилизации отходов производства.

Дихлорэтан получают взаимодействием этилена с HCl и O₂ в реакторе при температуре 216-232 °С в присутствии медно-алюминиевого катализатора:



Реакционные газы с температурой 216-232 °С поступают на охлаждение и отмывку в колонну заделки, далее проходят конденсатор и отделитель, колонну для отдувки легких примесей и колонну ректификации. Дихлорэтан является промежуточным продуктом в производстве винилхлорида и может не только нарабатываться в процессе производства винилхлорида, но и использоваться со стороны. Известно, что на стадии оксихлорирования этилена в присутствии медно-алюминиевого катализатора возможно образование микропримесей ПХДД/Ф.

Вторая стадия – пиролиз дихлорэтана в трубчатой печи при температуре 520 °С под давлением:



В результате пиролиза образуется пирогаз, содержащий винилхлорид, хлористый водород и дихлорэтан по 33,3% каждого, которые разделяются путем ректификации. Технический винилхлорид проходит многостадийную систему ректификации и осушки. Готовый винилхлорид поступает на хранение в емкости.

Из семи отобранных проб дихлорэтана в некоторых обнаружены значительные количества ПХДФ – 0,025; 0,144; 0,211; 0,157 нг/г соответственно для ПнХДФ, ГкХДФ, ГпХДФ и ОХДФ. Как правило, пробы, в которых обнаружены ПХДФ, связаны с пуском и остановкой установки. В режиме стабильной работы производственного процесса в пробах дихлорэтана ПХДД/Ф не обнаруживаются. ПХДД/Ф могут образовываться как на стадии пиролиза дихлорэтана, так и поступать вместе с дихлорэтаном. Ректификация позволяет получать винилхлорид, свободный от следовых количеств ПХДД/Ф. Во всех пробах винилхлорида из накопительной емкости результат анализа – «не обнаружено». Для подтверждения полученных результатов две пробы винилхлорида были проанализированы на хромато-масс-спектрометре высокого разрешения

AUTOSPEC-ULTIMA. Высокая температура и повышенное давление на стадии пиролиза дихлорэтана также являются благоприятными факторами для образования ПХДД/Ф, источником кислорода в этом случае служит атмосферный воздух. В соответствии с технологической схемой (рис. 4) в случае образования ПХДД/Ф на стадии оксихлорирования этилена накопление ПХДД/Ф может происходить в воде после закалочной колонны, где происходит закалка и промывка реакционного газа оксихлорирования, а также в кубовых остатках колонны ректификации дихлорэтана.



Рис. 4. Схема основных этапов производства винилхлорида и поступление ПХДД/Ф в систему сточных вод

Результаты анализов показывают, что пробы воды из закалочной колонны содержат 0,046-0,049 нг ТЭ/л ПХДД/Ф, осадок отфильтрованный от воды - 2,14-3,6 нг ТЭ/л. Изомерный состав ПХДД/Ф соответствует литературным данным – это, в основном, гекса-, гепта- и октахлордibenзофураны. В двух пробах кубовых остатков обнаружены дибензофураны с содержанием 0,002-0,003 нг/г. Данные анализа сточной воды производства винилхлорида показывают, что содержание ПХДД/Ф составляет 0,39-3,02 нг ТЭ/л. Одна из проб была отобрана во время остановки производства винилхлорида. Высокое содержание ПХДД/Ф в этой пробе (9,40 нг ТЭ/л) связано, вероятно, с изменением технологических параметров – температуры и времени контак-

та при остановке производства. Данная проба характеризуется также широким спектром изомеров ПХДД/Ф. При обследовании сточных вод производства винилхлорида установлено, что изомерный состав ПХДД/Ф проб сточной воды не постоянен, а эквивалентная токсичность изменяется от 0,1 до 7,6 нг ТЭ/л.

Таким образом установлено, что образование ПХДД/Ф происходит на стадиях оксихлорирования этилена и пиролиза дихлорэтана благодаря наличию всех составляющих условий образования диоксинов – органического вещества, хлора, кислорода, высокой температуры и хлорида меди (катализатора синтеза). В последующем ПХДД/Ф переходят частично в воду после стадии обезвоживания дихлорэтана и частично в кубовые остатки после стадии ректификации дихлорэтана.

В составе производства винилхлорида имеется установка по очистке сточных вод от механических примесей и ионов цветных и тяжелых металлов (меди, алюминия, железа) (рис. 5). Сточную воду, поступающую на установку, подкисляют для разложения карбонатов и растворенных гидроокисей, затем подщелачивают до pH 10-12 для осаждения гидроокисей. Выпавшие осадки гидроокисей отфильтровывают, воду сбрасывают на биологическую очистку стоков, шлам отвозят на захоронение.

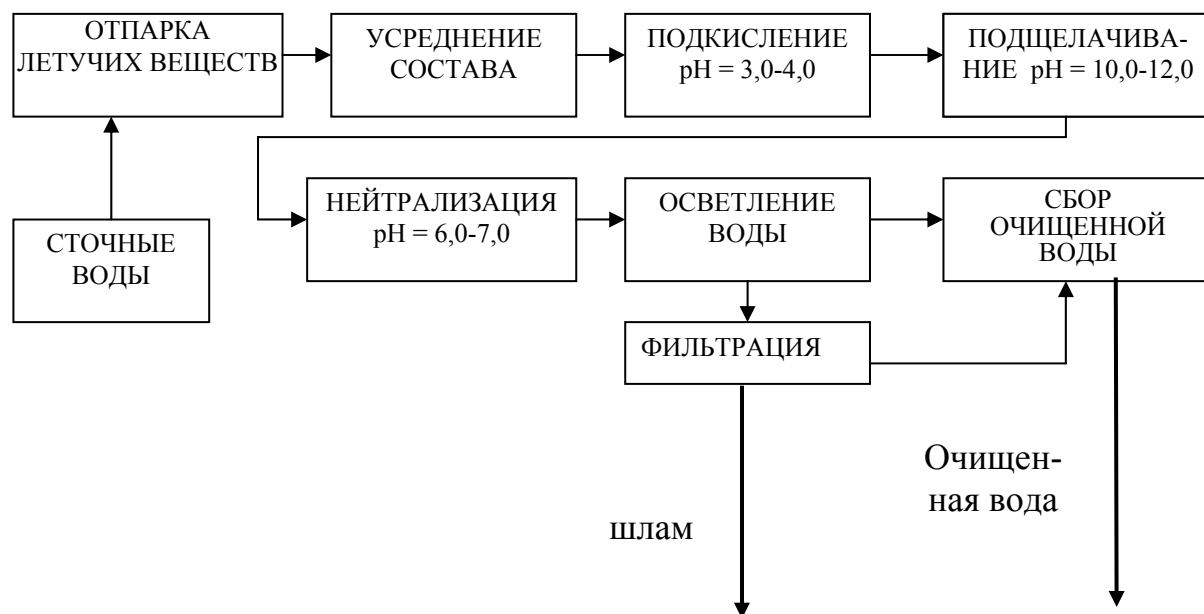


Рис. 5. Принципиальная схема очистки сточных вод от примесей цветных и тяжелых металлов

Для анализа отбирали пробы сточной воды до и после установки очистки, а также образцы шлама после фильтрации. Установлено, что очистка сточных вод от примесей цветных и тяжелых металлов позволяет одновре-

менно снизить содержание диоксинов в сточной воде. Соосаждение диоксинов происходит на гидроксидах металлов, причем в шламах после фильтрации содержится основное количество ПХДД/Ф (в среднем 60-95% от общего количества) (табл. 2).

Показано, что наибольшее образование ПХДД/Ф наблюдается при пуске и остановке производства винилхлорида, и по изменению концентрации ПХДД/Ф в шламе можно судить о характере режима работы производства винилхлорида. Стабильный режим работы, как самого производства, так и установки очистки, позволяет снизить концентрацию диоксинов в сточной воде на 90-95 %.

Таблица 2

Содержание ПХДД/Ф в шламе и очищенной воде после установки очистки

Изомеры ПХДД/ПХДФ	Пробы							
	1*	1**	2*	2**	3*	3**	4*	4**
2,3,7,8-ТХДД	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
1,2,3,7,8-ПнХДД	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
ОХДД	н.о.	20,9	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	9,5
2,3,7,8-ТХДФ	1,13	2,13	0,77	н.о.	0,85	н.о.	н.о.	н.о.
1,2,3,7,8-ПнХДФ	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	н.о.	137,7	н.о.	508,7	н.о.	н.о.	8,47	24,59
ОХДФ	17,2	1723,8	29,69	369,8	8,8	491,7	76,00	158,9
ТЭ, нг/л	0,13	3,33	0,11	5,46	0,1	0,49	0,161	0,415
ΣТЭ, нг/л	3,5		5,6		0,6		0,6	

Примечание: * - фильтрат; ** - осадок, н.о. - не обнаружено при пределе обнаружения 0,01 нг/л для тетра-, пента-, гекса- изомеров, и 0,1 нг/л для гепта-и окта- изомеров ПХДД/ПХДФ.

Таким образом, существующая установка очистки сточных вод производства винилхлорида от примесей цветных и тяжелых металлов может служить для локальной очистки сточных вод от диоксинов.

3.4. Эмиссия диоксинов при уничтожении хлорсодержащих химических отходов

При обезвреживании жидких, твердых, пасто- и газообразных отходов хлорных и в особенности хлорорганических производств очень часто применяются термические методы. Хлорорганические отходы обезвреживаются в основном путем сжигания в печах, в том числе с попутным получением теп-

ловой энергии. Между тем термические технологии – это стабильный и очень мощный источник поступления диоксинов окружающую среду. Были исследованы два типа установок сжигания химических отходов: без утилизации тепловой энергии и с утилизацией тепловой энергии отходящих газов.

3.4.1. Образование диоксинов при термическом обезвреживании кубовых остатков в производстве хлорфенолов и их производных

На производстве хлорфенолов и их производных имеется установка сжигания для уничтожения хлорорганических отходов, сооруженная в начале 1970-х гг. Основные стадии процесса – прием сырья, приготовление 5-7% раствора NaOH; прием и подготовка промотходов к сжиганию; термическое обезвреживание промотходов и закаливание дымовых газов; очистка дымовых газов. Сжигание отходов производится без утилизации тепла отходящих дымовых газов.

Таблица 3

Эмиссия ПХДД/Ф от установки сжигания отходов производства гербицида «Луварам»

Технологические потоки	Эквивалентное содержание ПХДД/Ф		Эмиссия ПХДД/Ф	
	пг/м ³	нг/л	мкг/ч	%
Дымовые газы	120,58		0,603	3,31
Отработанная щелочь		0,015	0,017	0,09
Вода после закалочного аппарата		0,005	0,088	0,48
Сажа после фильтрации воды из закалочного аппарата		0,79	17,38	95,29
Слив в канализацию после скруббера		0,008	0,152	0,83
Суммарная эмиссия, всего			18,24	100

Обследование печи сжигания проводилось многократно, начиная с 1996 года. Были отобраны пробы дымового газа и сточной воды (слив в канализацию). Из полученных результатов (табл. 3) видно, что с дымовыми газами выбрасывается в атмосферу не более 5% (0,603 мкг/ч) ПХДД/Ф. Большая часть эмиссии ПХДД/Ф приходится на другие технологические потоки обследованной установки, а именно на воду после закалочного аппарата, воду после скруббера, на отработанный раствор щелочи. Было установлено, что

сажа из воды после закалочного аппарата несет более 95% всей эмиссии ПХДД/Ф от установки сжигания. При этом суммарная эмиссия от печи сжигания хлорорганических отходов без утилизации тепла составляет до 18,2 мкг/ч.

3.4.2. Образование диоксинов при термическом обезвреживании хлорсодержащих отходов от производства винилхлорида.

Установка сжигания отходов предназначена для утилизации жидких (легко подвижных) органических и хлорорганических отходов производства винилхлорида, триаллата, перхлорвиниловой смолы, эпихлоргидрина, аллилового спирта, перхлоруглеродов, метилхлорида, дихлорэтана, хлористого этила, трихлорэтилена. Производительность по хлорорганическим отходам составляет 1500 кг/час.

Для обезвреживания отходов принят метод термического сжигания в циклонных топках. Сущность метода заключается в окислении органических соединений в объеме котла-утилизатора тепла при температурах (1000-1300 °С) в зависимости от типа сжигаемых отходов с последующей очисткой продуктов сгорания. Образующиеся после сжигания топочные газы подвергаются резкому охлаждению (закалке) и направляются на узел абсорбции образовавшегося хлористого водорода водой. Дымовые газы, очищенные от хлора и хлористого водорода, в количестве 9329 м³/час выбрасываются в атмосферу. Конечным продуктом переработки отходов является абгазная соляная кислота, качество которой должно соответствовать ТУ 6-01-193-80 марки "Б", II сорту.

Были отобраны и проанализированы на содержание ПХДД/Ф пробы дымового газа (газо-воздушные выбросы), скрубберной (кислой) и щелочной воды от установки сжигания отходов. Результаты анализа проб дымового газа представлены в табл. 4.

Во всех отобранных пробах дымового газа, скрубберной и щелочной воды присутствовала сажа. В пробах дымового газа присутствие сажи отмечалось визуально. Как правило, пробы с низким загрязнением имеют меньше сажи. Пробы с высоким загрязнением – 5, 9, 10, 11 содержали большое количество сажи. Образование сажи связано с режимом горения. Так, при пуске установки медленный нагрев и относительно низкие температуры способствуют образованию диоксинов и сажи. Проба 10, отобранная в период пуска установки, имеет высокое содержание ПХДД/Ф и сажи. При отборе пробы 11 произошла частичная нагрузка установки

(переключение воздушного компрессора) и проба отличается значительным количеством сажи, что говорит о загрязнении газоходного тракта сажеей. В пробах скрубберной и щелочной воды сажу отфильтровывали и анализировали отдельно.

Таблица 4

Содержание ПХДД/Ф проб дымовых газов установки сжигания

Компоненты	Содержание, нг/м ³										
	Пробы										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2,3,7,8-ТХДД	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
1,2,3,7,8-ПнХДД	н/о	н/о	н/о	н/о	0,02	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	0,04	н/о	н/о	н/о	0,27	0,16	н/о	н/о	0,45	4,47	2,36
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	0,14	н/о	н/о	н/о	0,21	0,05	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	0,09	н/о	н/о	н/о	0,33	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	н/о	н/о	н/о	н/о	2,47	0,21	0,61	0,51	9,70	29,69	27,52
ОХДД	0,08	0,03	н/о	0,03	5,07	0,39	5,50	8,37	89,44	271,33	159,39
2,3,7,8-ТХДФ	0,78	0,03	н/о	0,03	0,69	0,25	н/о	н/о	0,53	7,51	н/о
1,2,3,7,8-ПнХДФ	0,21	н/о	н/о	н/о	0,30	0,08	н/о	н/о	н/о	15,51	4,80
2,3,4,7,8-ПнХДФ	0,14	н/о	н/о	н/о	0,14	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	2,56	0,28	0,20	0,14	14,25	1,35	3,47	0,66	17,28	37,86	58,78
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0,81	0,14	0,12	0,15	7,31	0,09	1,02	0,31	5,42	20,04	32,21
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	0,75	0,25	0,08	0,09	2,96	0,07	0,80	0,22	1,98	11,38	18,65
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,95	0,11	0,09	0,12	4,87	0,72	0,94	0,34	2,13	5,41	12,35
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	2,42	0,43	0,14	0,15	22,40	0,88	1,15	0,09	11,65	25,23	56,35
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	3,95	0,60	0,48	0,29	61,76	1,46	13,66	4,74	96,94	120,82	346,73
ОХДФ	2,71	0,34	0,94	0,69	119,99	14,87	36,58	30,2	392,54	441,32	1461,9
Эквивалентное загрязнение, нг ТЭ/м ³	0,70	0,09	0,06	0,04	4,11	0,31	0,82	0,24	4,44	11,91	18,60

Содержание сажи составляет 0,05-0,13 % вес. Результаты анализов показывают, что основное количество сажи и адсорбированных на ней диоксинов переходит при промывке дымового газа. Распределение эмиссии ПХДД/Ф от установки сжигания по потокам представлено в табл. 5. Как следует из полученных результатов, эффективность очистки газа высокая. При нормальной работе установки доля ПХДД/Ф с газо-воздушными выбросами составляет не более 2% от суммарной эмиссии на тонну сжигаемых отходов. Даже с учетом нарушения нормального режима, как например, пуск установки, переключение воздушных компрессоров, газо-воздушные выбросы диоксинов составляют 6,8 % от общей эмиссии установки сжигания, а суммарная эмиссия ПХДД/Ф от установки сжигания отходов производства хлорированных олефинов в случае с утилизации тепловой энергии составляет до 760 мкг/ч.

Твердые отходы (сажа) с кислыми и щелочными сточными водами установки сжигания попадают на биологические очистные сооружения города, загрязняя ди-

оксидами шлака из первичных отстойников до 46 нг ТЭ/кг сухого шлака и активный ил аэротенков до 60 нг ТЭ/кг.

Таблица 5

Эмиссия ПХДД/Ф по потокам при сжигании токсичных отходов

Технологические потоки	Периоды отбора проб					
	1		2		3	
	Эквивалентное загрязнение					
	мкг/ч	%	мкг/ч	%	мкг/ч	%
Дымовые газы	0,33	0,18	0,26	0,03	1,72	0,24
Скрубберная вода	0,54	0,29	0,35	0,04	0,29	0,04
Скрубберная сажа	180,0	98,36	739,69	97,0	645,83	88,51
Щелочная вода	0,97	0,53	0,03	0,01	12,12	1,66
Щелочная сажа	1,19	0,65	22,5	2,92	69,67	9,55

Проведенные исследования показали, что все технологические потоки установки сжигания содержат диоксины, причем доля ПХДД/Ф, выносимая с дымовыми газами, не превышает 7%. При этом основная масса ПХДД/Ф концентрируется в сточных водах установки сжигания, главным образом на саже.

Исходя из полученных данных следует, что в настоящее время контролируемая часть эмиссии ПХДД/Ф от установок сжигания токсичных отходов – газо-воздушные выбросы – составляет незначительную долю общего количества этих веществ, попадающих в окружающую среду. Основная часть диоксинов (до 90%) с твердыми отходами поступает на захоронение, создавая вторичные источники загрязнения. Эффективное снижение эмиссии возможно лишь при подавлении образования ПХДД/Ф технологическими методами и при контроле как воздушных, так и невоздушных выбросов.

На основании проведенных исследований предложены следующие рекомендации по снижению эмиссии ПХДД/Ф:

- с целью сокращения диоксиновой эмиссии необходимо провести реконструкцию печи сжигания с учетом современных достижений и норм по выбросу диоксинов;
- для оптимизации условий горения необходимо контролировать время пребывания сырья в зоне горения по скорости газа в дымовых трубах, для чего регулярно проводить замеры скорости газа;
- добиться эффективного улавливания кислых газов для того, чтобы поддерживать уровни выбросов ПХДД/Ф по возможности в малых количествах;

- для удаления сажи из дымовых газов, выбрасываемых в атмосферу, установить фильтры: либо коллектор сажи, либо другое подобное оборудование;

- с целью минимизации эмиссии ПХДД/Ф необходимо проводить систематический контроль не только за воздушными выбросами, а в большей степени контроль за сточными водами установки.

3.5. Сравнительный анализ эмиссии ПХДД/Ф для различных технологических процессов

Образовавшиеся ПХДД/Ф на производстве хлорфенолов и их производных на последующих ступенях технологического процесса попадают: в сточные воды; в конечный продукт - 2,4-Д или его производные; кубовые остатки, которые поступают на установку сжигания. Выполненные анализы аминной соли показали содержание ПХДД/Ф в 50% водном растворе на уровне 2-6 нг ТЭ/г. Кроме того, эмиссия ПХДД/Ф происходит со сточными водами производства, дымовыми газами и сточными водами установки сжигания, где сжигаются кубовые остатки, образующиеся на стадии подкисления сточных вод и при разгонке технического 2,4-дихлорфенола (хлорфенольной массы). Полученные данные представлены в табл. 6.

Таблица 6

Эмиссия ПХДД/Ф от производства 2,4-Д аминной соли в расчете на 1 тонну производимой продукции

Технологические потоки	Содержание ПХДД/Ф		Суммарная эмиссия, по потокам	
	Ед. изм.	Значение	мкг/т	%
1. 2,4-Д аминная соль (50%-ный водный раствор)	мкг/кг	3,98	3980	73,00
2. Сточная вода с производства 2,4-Д аминной соли	мкг/м ³	0,248	1425,6	26,00
3. Установка сжигания жидких отходов				
дымовые газы	нг/м ³	0,258	0,645	0,15
вода после закалки дым. газов	мкг/м ³	0,004	0,044	
сажа	мкг/м ³	0,79	8,69	0,85
скрубберная вода	мкг/м ³	0,008	0,076	
щелочная вода	мкг/м ³	0,015	0,009	
Суммарная эмиссия, всего			5415,06	100

Из полученных результатов следует, что для производства хлорфенолов и их производных основная часть эмиссии приходится на товарный продукт и сточные воды, и незначительную часть составляют выбросы от установки

сжигания. В соответствии с представленными данными при производстве 10000 т 50%-ного водного раствора 2,4-Д аминной соли эмиссия ПХДД/Ф составляет приблизительно 54 г ТЭ.

При исследовании производства винилхлорида-мономера было установлено, что переносчиком ПХДД/Ф, образующихся в процессе получения винилхлорида, являются сточные воды, а после фильтрации обработанных сточных вод на установке по очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов основное количество диоксинов накапливается в шламе. ПХДД/Ф также попадают в жидкие отходы, которые поступают на сжигание. Сжигание высококипящих отходов с производства винилхлорида на установке приводит к образованию и эмиссии ПХДД/Ф как с дымовыми газами, так и со сточными водами.

Таблица 7

Эмиссия ПХДД/Ф от производства винилхлорида-мономера в расчете на одну тонну производимой продукции

Технологические потоки	Содержание ПХДД/Ф		Суммарная эмиссия	
	Ед. изм.	Значение	мкг/т	%
1. Винилхлорид	пг/г	н/о	0,500	3,02
2. Сточная вода с производства винилхлорида				
очищенная сточная вода	мкг/м ³	0,042	0,014	0,09
шлам	мкг/кг	3,916	1,322	8,01
3. Установка сжигания газообразных отходов				
дымовые газы	нг/м ³	0,001	0,00024	0,001
скрубберная вода	мкг/м ³	0,026	0,012	0,07
4. Установка сжигания жидких отходов				
дымовые газы	нг/м ³	1,354	0,291	1,76
скрубберная вода	мкг/м ³	0,103	0,011	0,07
щелочная вода	мкг/м ³	2,057	0,053	0,32
скрубберная сажа	мкг/м ³	123,71	13,305	80,59
щелочная сажа	мкг/м ³	38,795	1,001	6,06
Суммарная эмиссия			16,51	100

Из данных таблицы 7 видно, что для винилхлорида главная часть эмиссии ПХДД/Ф приходится на установку сжигания - около 89%. Три потока ПХДД/Ф, связанные с технологией получения винилхлорида - готовый продукт, сточная вода и шлам от установки очистки сточных производств винилхлорида, составляют около 11%, из них 8% приходится на шлам и определяются уносом катализатора на стадии оксихлорирования. Таким образом,

суммарная эмиссия ПХДД/Ф при производстве 10000 т винилхлорида составляет 0,165 г ТЭ.

Из сравнительного анализа двух видов промышленного хлорорганического синтеза следует, что в случае хлорированных ароматических соединений основная эмиссия диоксинов приходится на товарный продукт, тогда как в случае хлорированных олефиновых соединений значительная часть эмиссии происходит при утилизации отходов производства.

3.6. Разработка мероприятий по минимизации эмиссии ПХДД/Ф

В соответствии с полученными данными предложены две пути минимизации эмиссии ПХДД/Ф для двух типов промышленного хлорорганического синтеза, а именно, получение «чистого» от диоксинов товарного продукта на производстве хлорфенолов и их производных и очистка сточных вод от ПХДД/Ф при утилизации отходов на производстве хлорированных олефиновых соединений.

3.6.1. Очистка от ПХДД/Ф хлорфенолов и их производных

Так как было установлено, что на производстве хлорированных фенолов и их производных основная эмиссия приходится на товарный продукт, были исследованы возможность и эффективность очистки некоторых технологических потоков от ПХДД/Ф. Для этого непосредственно с технологического процесса были отобраны и проанализированы следующие пробы:

1. Хлорированная масса из дохлоратора.
2. 2,4-дихлорфенолят натрия до упарки из сепаратора.
3. Упаренный раствор дихлорфенолята натрия.
4. Конденсированная масса на выходе из конденсатора.
5. Водный раствор диметиламинной соли 2,4-Д кислоты до очистки.
6. Перхлорэтилен, подаваемый на очистку 2,4-ДХФ, из циркуляционного сборника.

В последующем, в условиях, близких к производственным, синтезированы следующие пробы и полученные результаты представлены в табл. 8:

7. Водный раствор диметиламинной соли 2,4-Д кислоты (из пробы 5), очищенный перегнанным перхлорэтиленом.
8. Перегнанный перхлорэтилен из пробы 6.
9. 2,4-дихлорфенолят натрия из очищенного 2,4-ДХФ (из пробы 1).
10. Водный раствор диметиламинной соли 2,4-Д кислоты, полученный из пробы 4.

Таблица 8

Содержание ПХДД/Ф в технологических потоках производства 2,4-Д

Компоненты	Номера проб													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ПХДД														
2,3,7,8-ТХДД	1.23	0.33	0.75	0.28	0.22	168.51	<0.02	0.16	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	<0.02
1,2,3,7,8-ПеХДД	41.07	12.46	26.22	10.97	10.69	1826.27	<0.02	2.96	0.12	0.09	<0.02	0.20	0.08	0.33
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	10.38	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	<0.02	<0.10	<0.02	<0.02	<0.02	0.21	<0.02	<0.02
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	19.08	4.14	10.53	4.37	3.89	1220.14	<0.02	0.98	0.10	<0.02	<0.02	1.47	<0.02	0.99
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	6.93	2.92	5.89	2.53	2.96	863.56	<0.02	0.86	<0.02	<0.02	<0.02	0.46	<0.02	0.41
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	138.20	2.52	6.75	5.95	3.39	1047.60	<0.02	0.45	0.16	<0.02	<0.02	3.20	<0.02	1.87
ОХДД	615.08	15.87	50.58	46.96	24.91	8619.60	<0.02	1.35	0.19	<0.02	<0.02	3.17	<0.02	6.33
ПХДФ														
2,3,7,8-ТХДФ	20.73	55.38	58.51	43.77	31.66	2453.78	<0.02	15.71	0.27	0.20	<0.02	0.31	0.20	0.79
1,2,3,7,8-ПеХДФ	3.37	0.86	1.08	0.90	0.38	5728.08	<0.02	0.33	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	0.08	<0.02
2,3,4,7,8-ПеХДФ	н.о.	0.44	0.57	0.54	0.33	54.55	<0.02	<0.10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	<0.02
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	1.58	0.99	0.43	1.25	0.28	70.89	<0.02	<0.10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	<0.02
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	6.59	н.о.	2.09	н.о.	0.93	300.52	<0.02	0.41	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	0.11
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	н.о.	0.03	0.05	0.08	0.02	5.25	<0.02	<0.10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	<0.02
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	4.27	1.38	2.13	1.39	0.86	215.16	<0.02	0.36	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	0.09
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	37.56	1.44	3.89	2.25	1.94	628.91	<0.02	0.29	0.06	<0.02	<0.02	0.07	<0.02	0.16
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	1.65	н.о.	0.04	н.о.	0.02	5.06	<0.02	<0.10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	<0.02
ОХДФ	26.60	1.12	3.02	2.64	1.67	653.40	<0.02	0.34	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	0.11
Токсический эквивалент	31.31	13.16	22.07	11.31	9.74	1909.80	<0.02	3.50	0.10	0.07	<0.02	0.38	0.06	0.43
Содержание органических веществ, ммоль/г	6.06	3.02	3.01	1.81	1.01	6.00	0.87	6.02	3.02	1.01	0.87	1.81	2.28	3.01
Токсический эквивалент нг/ммоль	5.17	4.36	7.33	6.25	9.64	318.30	<0.02	0.58	0.03	0.07	<0.02	0.21	0.03	0.14

Примечание. Хлормасса после дохлоратора (проба 1); 2,4-Дихлорфенолят натрия до упарки (проба 2); Упаренный 2,4-дихлорфенолят натрия (проба 3); Конденсированная масса (проба 4); Слабый водный раствор луварамы до очистки (проба 5); Регенерированный ПХЭ из контура очистки 2,4-дихлорфенола, (проба 6); Слабый водный раствор луварамы после очистки (проба 7); Перегранный ПХЭ из контура очистки дихлорфенола (проба 8); Очищенный 2,4-дихлорфенолят натрия (проба 9); Слабый водный раствор «Луварамы» до очистки (проба 10); Слабый водный раствор луварамы после очистки (проба 11); Конденсированная масса, полученная в лабораторных условиях из очищенного 2,4-дихлорфенолята натрия (проба 12); Упаренный «Луварам», (проба 13) Упаренный дихлорфенолят натрия, (проба 14)

11. Очищенный перегнанным перхлорэтиленом водный раствор диметиламинной соли 2,4-Д кислоты (из пробы 10).
12. Конденсированная масса, полученная из очищенного 2,4-дихлорфенолята натрия, приготовленного из пробы 9.
13. Полученный из пробы 11 готовый конечный продукт (диметиламинная соль 2,4-Д кислоты).
14. Упаренный водный раствор 2,4-дихлорфенолята натрия, полученный из очищенного перегнанным перхлорэтиленом из пробы 9.

Было обнаружено, что ПХДД/Ф, независимо от того, где и как они образовались, накапливаются в ПХЭ, применяемом для очистки промежуточных продуктов на различных стадиях технологического процесса. Перхлорэтилен, используемый для очистки, содержит очень высокую концентрацию ПХДД/Ф – 1909,80 нг ТЭ/г (или 318,30 нг ТЭ/ммоль). На основе проведенных исследований установлено, что в условиях простой перегонки перхлорэтилена содержание ПХДД/Ф снижается до 0,58 нг ТЭ/ммоль, т.е. в 550 раз. Таким образом, перегонка является эффективным способом очистки самого перхлорэтилена от ПХДД/Ф.

При моделировании производственного процесса очистки 2,4-ДХФ перегнанным перхлорэтиленом, содержание ПХДД/Ф в приготовленном из очищенного 2,4-ДХФ растворе 2,4-дихлорфенолята натрия составило 0,03 нг ТЭ/ммоль, т.е. снизилось более чем в 170 раз. Используя очищенный раствор 2,4-дихлорфенолята натрия, провели конденсацию с монохлорацетатом натрия, и в полученной конденсированной массе содержание ПХДД/Ф составило 0,21 нг ТЭ/ммоль, т.е. более чем в 200 раз ниже, чем в конденсированной массе, отобранной в производстве. Таким образом, при использовании очищенного перегнанным перхлорэтиленом раствора натриевой соли 2,4-Д кислоты, даже в условиях, наиболее благоприятных для их образования, ПХДД/Ф практически не образуются. Следовательно, использование для очистки 2,4-ДХФ перегнанного перхлорэтилена позволяет эффективно очищать раствор 2,4-дихлорфенолята натрия не только от ПХДД/Ф, но и от их предшественников.

Использование перегнанного перхлорэтилена дает значительный эффект и на других стадиях. Так, при моделировании производственного процесса очистки водного раствора диметиламинной соли 2,4-Д кислоты перегнанным перхлорэтиленом, содержание ПХДД/Ф в очищенном растворе оказалось ниже предела обнаружения (0,02 нг/ммоль), т.е. снизилось примерно в 500 раз.

Таким образом, использование очищенного от диоксинов перхлорэтилена позволяет получить «чистые» продукты. Для снижения содержания ПХДД/Ф в конечном продукте необходимо прежде всего устранить источник образования предшественников ПХДД/Ф, т.е. заменить графитовые хлораторы на металлические. Однако, замена хлораторов полностью не снимет проблему, так как другие источники образования предшественников ПХДД/Ф остаются. Исходя из полученных результатов была предложена принципиальная технологическая схема узла перегонки перхлорэтилена (рис. 6), которая позволяет получить готовый продукт «Луварам», удовлетворяющий международным стандартам (содержание 2,3,7,8-ТХДД $< 0,1$ нг/г).

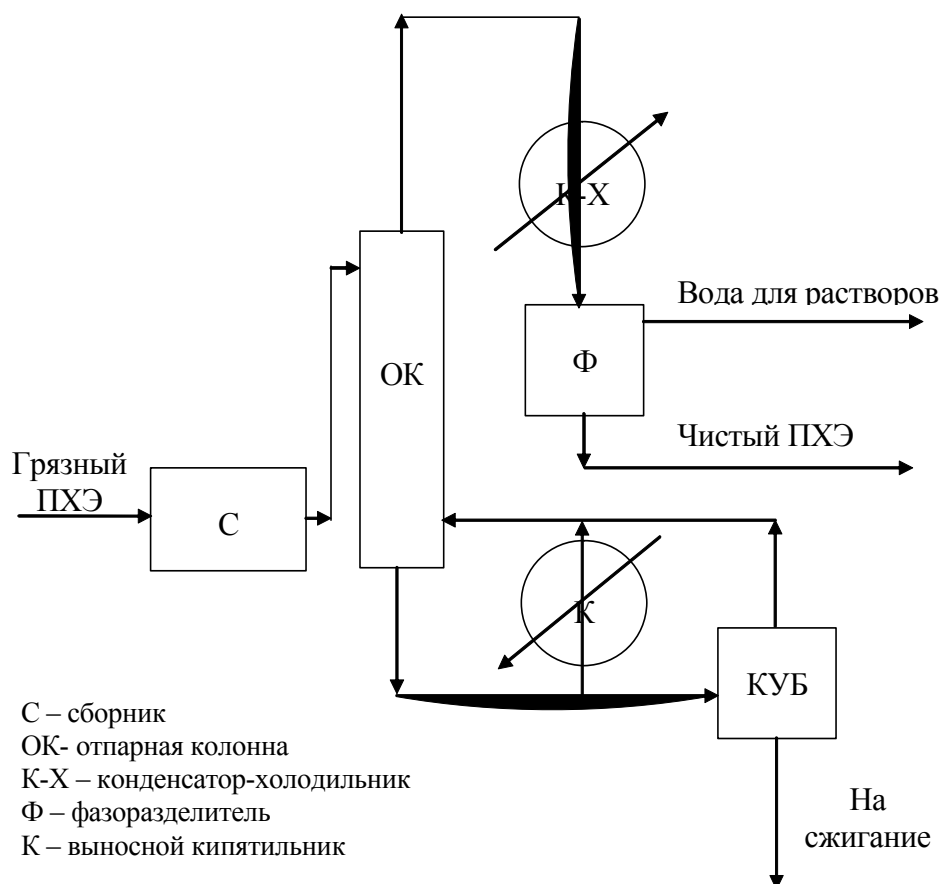


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема узла перегонки перхлорэтилена

3.6.2. Очистка от ПХДД/Ф сточных вод печи сжигания

Так как было установлено, что основным источником эмиссии диоксинов на производстве винилхлорида являются сточные (кислые и щелочные) воды печи сжигания жидких хлорорганических отходов, которые, не подвергаясь какой-либо очистке, поступают на биологические очистные сооружения, то основной задачей исследования явилась разработка установки локальной очистки от ПХДД/Ф сточных вод печи сжигания.

В пробах кислой (скрубберной) и щелочной воды постоянно присутствуют твердые взвешенные частицы черного цвета, представляющие собой конгломерированные частицы сажи, адсорбировавшие продукты сгорания хлорорганических отходов (в дальнейшем скрубберная сажа). Было показано, что содержание ПХДД/Ф на частицах сажи составляет до 98 % общего загрязняющего потока от установки сжигания (табл. 9).

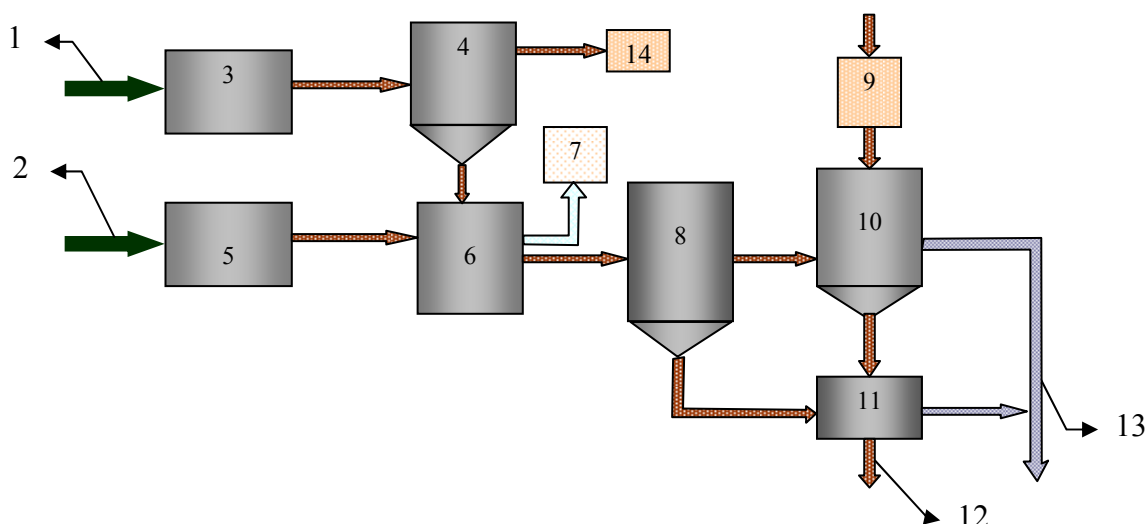


Рис. 7. Схема локальной установки очистки сточных вод печи сжигания:
1 - поток кислой скрубберной воды; 2 - поток щелочной воды; 3 - накопитель кислой скрубберной воды; 4 - отстойник кислой скрубберной воды; 5 – накопитель щелочных вод; 6 - смеситель для взаимной нейтрализации и отстоя сажи; 7 - блок улавливания и очистки газов нейтрализации; 8 - отстойник нейтрализованных стоков; 9 - блок приготовления и дозировки известкового молока; 10 - смеситель и контактный резервуар нейтрализации известковым молоком; 11 - фильтр-пресс; 12 - шлам; 13 - очищенная сточная вода. 14 - блок ультрафильтрации HCl.

Для нейтрализации сточных вод печи сжигания и очистки их от взвешенных частиц сажи и ПХДД/Ф предложена технологическая схема установки очистки сточных вод (рис. 7), которая предполагает взаимную нейтрализацию кислых и щелочных сточных вод печи сжигания, нейтрализацию остаточной кислотности известковым молоком $\text{Ca}(\text{OH})_2$, отстаивание и фильтрацию. Перед взаимной нейтрализацией предлагается производить отстаивание кислой скрубберной воды.

В результате действия установки очистки сточных вод достигаются:

- очистка сточных вод печи сжигания от диоксинов не менее чем на 99 %;
- получение технической соляной кислоты, свободной от сажи и ПХДД/Ф;
- нейтрализация стоков до $\text{pH} = 6,5$;
- очистка сточных вод от частиц сажи.

*Содержание ПХДД/ПХДФ во входящих и выходящих потоках установки
очистки сточных вод печи сжигания*

Изомеры ПХДД/ПХДФ	Щелочная вода		Кислая скрубберная вода		Очи- щенный сток	Соля- ная ки- слота
	фильт- рат	фильтр	фильт- рат	фильтр		
2,3,7,8-ТХДД	н/о	н/о	н/о	13,6	н/о	н/о
1,2,3,7,8-ПеХДД	н/о	11,6	н/о	225,1	н/о	н/о
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	н/о	68,2	н/о	479,5	н/о	н/о
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	н/о	57,1	н/о	656,5	н/о	н/о
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	н/о	39,0	н/о	813,3	н/о	н/о
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	н/о	631,1	3,9	11486,8	н/о	н/о
ОХДД	17,8	10110,5	17,9	8999,6	н/о	н/о
2,3,7,8-ТХДФ	н/о	24,3	н/о	505,1	н/о	н/о
1,2,3,7,8-ПеХДФ	н/о	50,9	н/о	798,6	н/о	н/о
2,3,4,7,8-ПеХДФ	н/о	72,9	н/о	1253,1	н/о	н/о
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	2,6	473,4	2,5	5459,3	н/о	н/о
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	н/о	117,6	н/о	977,4	н/о	н/о
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	5,2	588,7	3,7	6694,5	н/о	н/о
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	3,0	288,5	2,1	3300,7	н/о	н/о
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	27,7	2811,3	26,6	22823,2	н/о	н/о
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	6,5	1029,8	4,7	7384,4	н/о	н/о
ОХДФ	57,5	2153,3	46,4	11486,9	н/о	н/о
ТЭ, нг/л	1,5	225,6	1,3	2509,6	н/о	н/о
Σ ТЭ, нг/л	226,1		2510,9		н/о	н/о

3.7. Роль биологических очистных сооружений в уменьшении поступления диоксинов в гидросферу

3.7.1. Эффективность очистки диоксинсодержащих вод на биологических очистных сооружениях

На предприятиях хлорорганического синтеза основная эмиссия диоксинов в окружающую среду приходится на сточные воды. Очистка сточных вод от ПХДД/Ф не предусматривается и диоксинсодержащие воды направляются на биологически очистные сооружения (БОС).

С целью определения барьерной роли БОС по отношению к ПХДД/Ф отбирались пробы воды до поступления на БОС и пробы очищенного стока после БОС. В результате исследований показано, что БОС на предприятиях хлорорганического синтеза не обеспечивают очистку сточных вод от ПХДД/Ф.

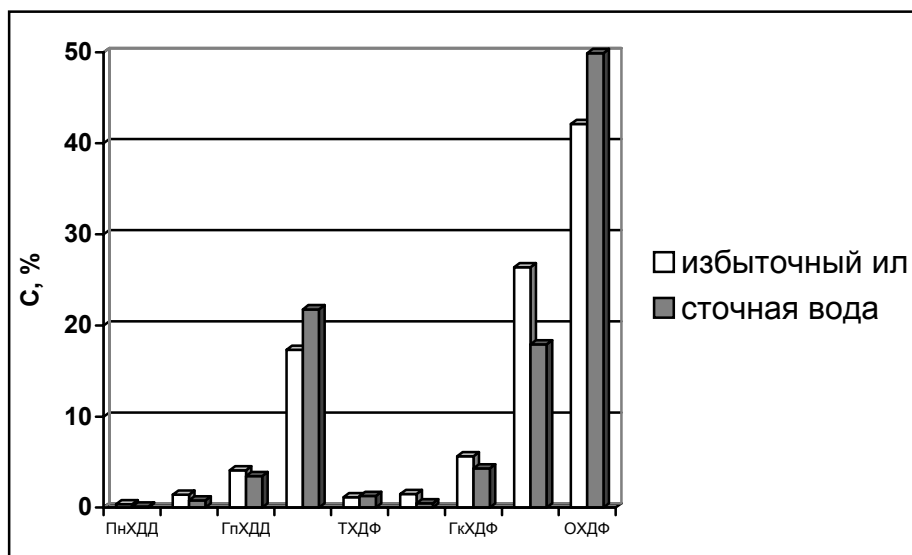


Рис. 8. Сравнение соотношения изомеров ПХДД/Ф в пробах избыточного ила БОС и сточной воды с печи сжигания хлорорганических отходов

Так как ПХДД/Ф в сточных водах адсорбируются и переносятся в основном на взвешенных частицах и в пределах межфазных переходов изменения гомологического и изомерного состава ПХДД/Ф не происходит, в объектах окружающей среды сохраняется то соотношение изомеров, которое наблюдается в источнике образования. Исходя из этого, было рассмотрено соотношение изомеров (изомерный профиль) осадков сточных вод с целью определения основных источников диоксиновой нагрузки на БОС (рис. 8). Установлено, что основными источниками загрязнения систем очистных сооружений и очищенного стока ПХДД/Ф на производстве хлорированных олефинов являются сточные воды печи сжигания жидких хлорорганических отходов, а на производстве хлорфенолов и их производных – сточные воды самого производства.

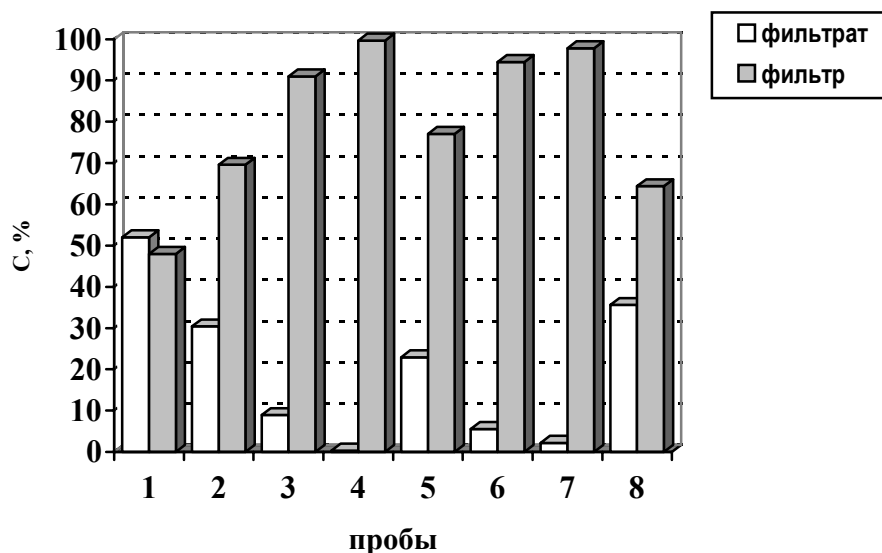


Рис. 9. Распределение ПХДД/Ф между взвешенными веществами и водной фазой в системе очистных сооружений

Сравнение содержания ПХДД/Ф на взвешенных веществах и водных составляющих проб сточной воды позволило установить характер распределения ПХДД/Ф в системе сточных вод предприятий хлорорганического синтеза. Установлено, что в системе сточных вод предприятий хлорорганического синтеза, где могут наблюдаться высокие концентрации хлорорганических соединений, нефтепродуктов и органических растворителей, в сорбированном состоянии может находиться до 48 % ПХДД/Ф, а в растворенном состоянии или в виде коллоидных растворов – до 52%, в основном за счет присутствия 2,3,7,8-ТХДФ (рис. 9).

Таким образом, выявленные закономерности показывают необходимость локальной очистки сточных диоксинсодержащих вод непосредственно в местах их образования.

3.7.2. Гиперхлорирование сточных вод как источник образования 2,3,7,8-ТХДФ

Исследование процесса хлорирования сточных вод проводилось с целью выяснения причины периодического увеличения количества 2,3,7,8-ТХДФ в системе очистных сооружений.

Было выдвинуто предположение, что образование 2,3,7,8-ТХДФ может происходить при несанкционированном сбросе гипохлорита натрия в систему сточных вод, так как гипохлорит натрия является техническим продуктом производства каустической соды и образуется во многих технологических схемах производства хлоралифатических соединений в качестве побочного продукта при улавливании газообразного хлора раствором каустической соды. Подтверждением факта несанкционированного сброса служило повышенное содержание активного хлора в системе очистных сооружений, которое достигало 85 мг/л.

С целью выявления возможности образования 2,3,7,8-ТХДФ в сточных водах было проведено хлорирование проб очищенной сточной воды в лабораторных условиях. В качестве хлорирующего агента использовали раствор гипохлорита натрия. В необработанных пробах воды содержание 2,3,7,8-ТХДФ было определено как «не обнаружено» при пределе детектирования 0,01 нг/л. В обработанных пробах воды содержание 2,3,7,8-ТХДФ составило 0,54-2,09 нг/л. Полученные данные свидетельствуют о том, что образование 2,3,7,8-ТХДФ происходит при хлорировании сточной воды повышенной дозой гипохлорита (рис. 10). Образование 2,3,7,8-ТХДФ отмечено уже при кон-

центрации активного хлора 25 мг/л и далее мало зависит от увеличения подачи гипохлорита.

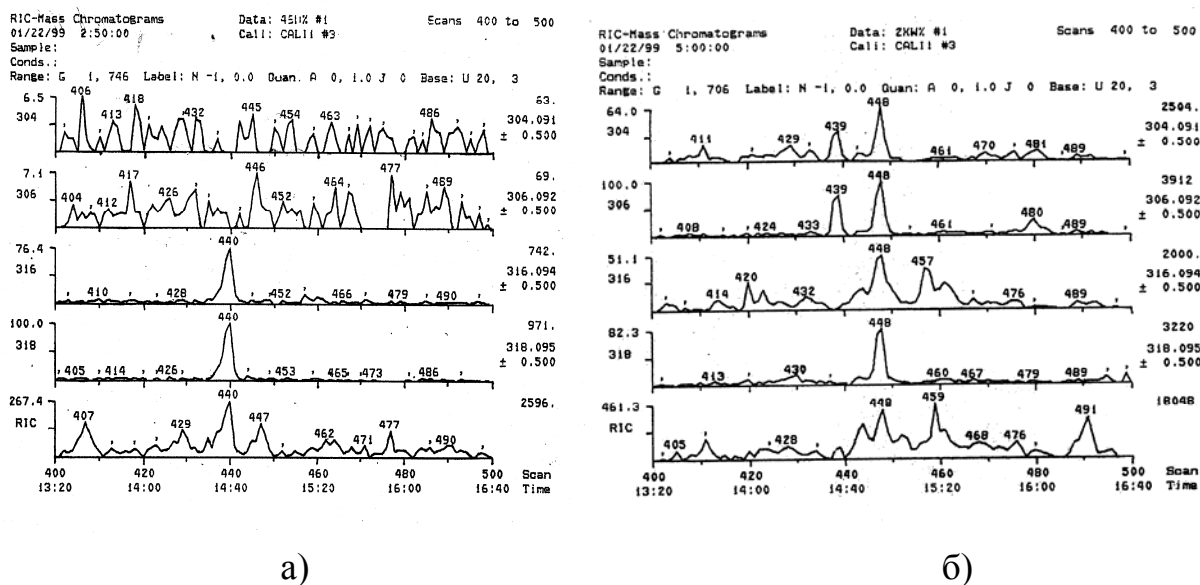


Рис. 10. Масс-хроматограммы экстракта воды, необработанной гипохлоритом натрия (а) и обработанной гипохлоритом натрия (б) с внутренним стандартом $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДФ

На основании полученных данных установлено образование 2,3,7,8-ТХДФ в системе очистных сооружений, обусловленное избыточным содержанием гипохлорита натрия и присутствием в сточной воде активного хлора.

3.7.3. Судьба ПХДД/Ф в шламонакопителях предприятий хлорорганического синтеза в процессе длительного хранения

Данная проблема является неисследованной и вызывает интерес с точки зрения предотвращения вторичного загрязнения окружающей среды диоксинами в процессе длительного хранения диоксинсодержащих шламов. Захоронение отходов, содержащих ПХДД/Ф, требует специально оборудованных хранилищ, но в реальной ситуации тысячи тонн шламов и илов, содержащих ПХДД/Ф, сосредоточено на территориях предприятий хлорорганического синтеза, где они хранятся в открытом виде десятками лет.

В качестве объектов были выбраны шламонакопители, которые применялись для сбора и хранения отходов производства 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты: № 4, заложенный в 1979 г. и действовавший в течение 5 лет; № 5, заложенный в 1986 г., действовавший в течение 5 лет; № 6, заложенный в 1989 г. и действующий по настоящее время. Пробы из 4-го и 5-го шламонакопителей были отобраны в 5 точках по схеме, типичной для отбора

проб почвы с 3-х различных глубин, проба из 6-го шламонакопителя с глубины 25 см. Результаты приведены в табл. 10.

Сравнивая изомерный профиль шламонакопителей, можно отметить сокращение количества изомеров в более старых шламонакопителях, причем в 4-м, самом старом, основную концентрацию составляют тетра- и октаизомеры полихлорированных дибензодиоксинов и фуранов. Рассматривая изомерный состав 5-го шламонакопителя, можно отметить, что поверхностный слой имеет большее содержание ПХДД/Ф по сравнению со средним, в основном за счет 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ, что может свидетельствовать о процессе миграции диоксинов в поверхностные слои шламонакопителей, за счет их менее гидрофобных свойств по сравнению с остальными ПХДД/Ф. Поскольку растворимость диоксинов в некоторых условиях может значительно превышать истинную растворимость – до 3 порядков, то миграция ТХДД/Ф в поверхностные слои возможна в составе коллоидных растворов под влиянием процесса испарения.

Преобладание в 4-м шламонакопителе тетра- и октаизомеров диоксинов и фуранов можно объяснить специфическими процессами, приводящими к накоплению определенных изомеров. Лабораторные исследования, проведенные с растворами трихлорфенолов и пентахлорфенола в присутствии ферментов пероксидазы и гидрогенпероксидазы и с осадками сточных вод, загрязненных пентахлорфенолом [Svenson A., Rappe C., 1989], показали, что происходит биохимическое образование ПХДД/Ф, особенно высокохлорированных изомеров – гепта- и окта- из хлорфенольных предшественников. Таким образом, накопление ОХДД, ГпХДФ и ОХДФ в 4-м и 5-м шламонакопителях может свидетельствовать о происходящих в условиях длительного хранения процессах биохимического новообразования высокохлорированных ПХДД/Ф. С другой стороны, известно, что высокохлорированные ПХДД/Ф могут подвергаться биохимическому дехлорированию с преимущественным образованием 2,3,7,8-замещенных изомеров [Adriaens P., 1995]. Поэтому накопление тетраизомеров диоксинов и фуранов может служить доказательством происходящих в шламонакопителях процессов биохимического дехлорирования ПХДД/Ф.

Сравнительный анализ изомерного состава ПХДД/Ф шламонакопителей № 4 и 5 и различных тенденций по увеличению и уменьшению концентраций изомеров свидетельствует о том, что в этих шламонакопителях происходят различные процессы. В частности, в шламонакопителе № 5 вероятно преобладает процесс дехлорирования высокохлорированных ПХДД/Ф, так как

присутствуют диоксины и фураны различной степени хлорирования, а в шламонакопителе № 4 более интенсивно идут процессы новообразования высокохлорированных ПХДД/Ф – концентрации ОХДД и ОХДФ достигают 2258,3 и 1645,8 нг/г соответственно.

Таблица 10

Содержание диоксинов в пробах шлама из шламонакопителей производства хлорфенолов, нг/г

Изомеры ПХДД/Ф	6-й шлам.	5-й шламонакопитель			4-й шламонакопитель		
	0-25 см	0-5 см	50 см	150 см	0-5 см	50 см	150 см
2,3,7,8-ТХДД	3,56	21,9	8,15	17,76	1,01	6,56	56,39
1,2,3,7,8-ПеХДД	16,64	7,28	25,04	20,97	н/о*	н/о	н/о
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	1,46	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	9,02	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	2,58	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	28,6	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
ОХДД	58,6	294,8	664,7	567,0	220,5	2234,3	2258,3
2,3,7,8-ТХДФ	1,08	175,46	96,01	181,46	24,14	68,58	100,46
1,2,3,7,8-ПеХДФ	1,12	3,59	6,94	11,33	н/о	н/о	н/о
2,3,4,7,8-ПеХДФ	1,37	4,62	5,13	9,09	н/о	н/о	н/о
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	1,62	4,94	1,68	6,57	н/о	н/о	н/о
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	2,39	3,85	2,46	5,96	н/о	н/о	н/о
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	1,04	4,78	1,94	6,89	н/о	н/о	н/о
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	2,28	4,37	1,76	4,43	н/о	н/о	н/о
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	11,9	18,4	39,2	48,7	11,7	16,8	23,9
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	2,4	23,7	34,9	47,4	10,3	26,6	32,6
ОХДФ	29,2	536,1	756,8	637,8	125,6	1247,5	1645,8
ТЭ, нг/г	15,3	45,3	33,8	51,9	3,9	17,3	70,9

С целью выявления влияния шламонакопителей на грунтовые воды были отобраны пробы из наблюдательных скважин в непосредственной близости от шламонакопителей. Содержание ПХДД/Ф в пробе составило 10,4 нг ТЭ/л.

Из результатов анализа проб шлама с различных глубин шламонакопителей, различающихся по срокам хранения, можно сделать вывод, что в шламах при длительном хранении могут происходить следующие процессы:

- миграции ПХДД/Ф как в глубь шламонакопителя и грунтовые воды, так и на поверхность шламонакопителя;
- процессы новообразования высокохлорированных изомеров, в основном ОХДД, ОХДФ;

- процессы дехлорирования высокохлорированных изомеров с последующим накоплением высокотоксичных 2,3,7,8-ТХДД/Ф.

Выше перечисленные процессы идут в шламонакопителях с различной интенсивностью. Интенсивность процессов, а также их преобладание, вероятно, зависит не только от сроков хранения шламов, но и от микробиологического состава шламонакопителей. При длительном хранении диоксинсодержащих шламов концентрация ПХДД/Ф, выраженная в единицах эквивалентной токсичности, значительно увеличивается (до 70,9 нг ТЭ/г), и, следовательно, увеличивается риск вторичного загрязнения окружающей среды.

На производстве винилхлорида также имеются шламонакопители, основным источником поступления диоксинов для которых являются сточные воды установки сжигания жидких отходов, и поэтому представляет интерес судьба диоксинов в таких шламонакопителях.

В качестве объектов были выбраны законсервированный и действующий шламонакопитель. Законсервированный шламонакопитель характерен тем, что в него периодически сливают кислые скрубберные воды установки сжигания жидких отходов производства винилхлорида, представляющие собой 17-25% соляную кислоту, содержащую скрубберную сажу, загрязненную ПХДД/Ф. Поэтому пробы из этого шламонакопителя были отобраны в двух зонах – в зоне не загрязненной скрубберной сажой и в зоне слива скрубберной воды. Результаты анализа представлены в табл. 11.

Загрязнение диоксинами шламонакопителей складывается из шлама первичных отстойников БОС, включающих в себя осадки приемников промышленных сточных вод, избыточного ила и осадка хозяйственно-бытовых стоков. Можно предположить, что с учетом разбавления содержание ПХДД/Ф в шламах, поступающих в шламонакопитель, будет меньше, чем содержание ПХДД/Ф в избыточном активном иле и первичных отстойниках. Содержание ПХДД/Ф в пробах шлама из действующего шламонакопителя составило 1,54 нг ТЭ/г, причем изомерный профиль шлама соответствует сточным водам установки сжигания.

Законсервированный шламонакопитель в зоне слива скрубберной кислой воды характеризуется содержанием ПХДД/Ф от 24,72 до 38,33 нг ТЭ/г, причем содержание ПХДД/Ф на поверхности шламонакопителя максимально. Так как сточные воды представляют собой раствор соляной кислоты, поверхность загрязненной зоны шламонакопителя не зарастает растительностью и возникает риск загрязнения атмосферного воздуха ПХДД/Ф с разным частиц сажи и шлама. Зона этого шламонакопителя, свободная от слива

скрубберной воды характеризуется содержанием ПХДД/Ф от 2,64 до 10,54 нг ТЭ/г, причем максимальное содержание ПХДД/Ф наблюдается на поверхности шламонакопителя. Содержание ПХДД/Ф в пробах шлама в зоне свободной от слива скрубберной воды теоретически должна быть примерно равна содержанию проб шлама из действующего шламонакопителя. Однако в реальности этого не происходит – шлам в «чистой» зоне загрязнен сильнее, чем это можно было предполагать. Этот факт свидетельствует о влиянии зоны слива скрубберной воды.

Таблица 11

Содержание ПХДД/Ф в пробах из шламонакопителей производства винилхлорида, нг/г

Изомеры ПХДД/Ф	Законсервированный			Законсервированный*			Дей- ствующий
	0-5 см	0,5 м	1,2 м	0-5 см	0,5 м	1,2 м	
2,3,7,8-ТХДД	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
1,2,3,7,8-ПнХДД	8,31	8,20	7,14	2,08	0,54	0,21	0,1
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	4,00	4,61	4,20	1,03	0,48	0,62	0,32
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	6,57	5,00	6,25	1,42	0,70	0,81	0,27
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	5,82	4,84	4,26	1,25	0,39	0,2	н/о
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	98,5	37,3	40,6	20,7	12,9	20,4	3,4
ОХДД	559,2	226,2	280,3	195,7	184,3	106,7	16,7
2,3,7,8-ТХДФ	53,10	9,1	12,0	2,3	1,85	0,69	0,51
1,2,3,7,8-ПнХДФ	30,15	11,40	21,42	5,27	2,82	2,10	1,17
2,3,4,7,8-ПнХДФ	26,12	15,33	16,67	3,14	3,16	2,54	1,64
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	70,46	48,78	46,13	20,30	11,06	4,87	2,87
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	41,85	36,83	38,44	12,21	4,31	1,02	1,00
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	23,13	20,43	21,16	5,42	2,37	2,06	1,06
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	13,47	8,69	11,07	0,74	0,48	0,21	0,18
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	427,3	336,0	351,6	225,4	106,4	45,4	45,4
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	216,5	65,5	60,1	90,6	30,5	30,9	10,9
ОХДФ	1513,5	840,9	880,3	1069,6	296,8	198,6	88,7
ТЭ, нг/г	38,33	24,72	25,51	10,54	4,71	2,64	1,54

Примечание: * - пробы шлама с «чистой» зоны.

Таким образом, из полученных результатов следует:

- Основной источник загрязнения шламонакопителей производства хлорированных олефиновых соединений – сточные воды печи сжигания хлорорганических отходов.
- Зона слива скрубберной воды занимает приблизительно 1/10 площади законсервированного шламонакопителя и является источником загрязнения диоксинами всего шламонакопителя.
- Шламонакопители являются источником вторичного загрязнения окружающей среды диоксинами, основное направление воздействия – возмож-

ность загрязнения атмосферного воздуха при разnose частиц сажи и загрязненного шлама с поверхности шламонакопителей при ветровой эрозии.

Рекомендуемые мероприятия:

- Для предотвращения загрязнения шламонакопителей и системы БОС диоксинами необходимо разработать установку очистки сточных вод в местах их образования.
- С целью предотвращения загрязнения атмосферного воздуха ПХДД/Ф необходимо засыпать законсервированный шламонакопитель полуметровым слоем грунта и засеять растительностью.

3.8. Концепция управления минимизацией образования диоксинов на предприятиях хлорорганического синтеза

Длительный и систематический аналитический контроль предприятий хлорорганического синтеза и изучение закономерностей распределения ПХДД/Ф во всем жизненном цикле химических продуктов позволили разработать концепцию управления минимизацией образования ПХДД/Ф, которая включает следующие этапы:

1. **Подготовительный.** На первом этапе осуществляется сбор и анализ материалов о предприятии хлорорганического синтеза, списка и регламентов производственных процессов, вероятных источников образования ПХДД/Ф.

2. **Аналитический.** На втором этапе следует определить содержание ПХДД/Ф в промежуточных и товарных продуктах, сточных водах, отходах, в выбросах в атмосферный воздух при утилизации отходов путем высокотемпературного обезвреживания. Необходимо также оценить содержание ПХДД/Ф в системе биологических очистных сооружений по загрязнению диоксинами избыточного ила и шламов. На основе проведенных исследований устанавливаются приоритетные источники эмиссии ПХДД/Ф и пути их попадания в природную среду.

3. **Технологический.** На третьем этапе определяются основные источники образования ПХДД/Ф в производственном цикле предприятия, анализ технологии и поиск стадий, на которых идет образование ПХДД/Ф. Для этого проводится отбор проб технических продуктов с основных стадий производства. Устанавливаются причины образования ПХДД/Ф в условиях технологического процесса.

4. Заключительный. Четвертый этап предполагает разработку технологических решений по минимизации эмиссии ПХДД/Ф. На основании проведенных исследований разрабатываются рекомендации по оптимизации условий производства с целью уменьшения образования ПХДД/Ф и предотвращения загрязнения ими природной среды.

Таким образом, использование предложенной концепции управления минимизацией образования диоксинов позволит оптимально выполнить работы по выявлению источников образования ПХДД/Ф и разработке практических мероприятий по минимизации их эмиссии в окружающую среду на предприятиях химической промышленности.

ВЫВОДЫ

1. Предложена концепция управления минимизацией образования полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов (ПХДД/Ф) на предприятиях хлорорганического синтеза, состоящая в выявлении основных источников образования во всем жизненном цикле химического продукта.

2. Впервые на основе систематических исследований, выполненных в рамках единого методологического подхода, выявлены источники образования ПХДД/Ф при промышленном производстве хлорированных фенолов и их производных и хлорированных олефиновых соединений. Установлено, что на производстве производных хлорфеноксиуксусных кислот основными источниками образования ПХДД/Ф являются стадии, в которых используются щелочные растворы при высоких температурах. Образовавшиеся ПХДД/Ф накапливаются в перхлорэтилене, участвующем на всех стадиях производства в качестве экстрагента, и переносятся им во все технологические потоки. На производстве винилхлорида образование ПХДД/Ф в равной степени происходит на стадии оксихлорирования этилена и пиролиза дихлорэтана, при этом практически все образующиеся ПХДД/Ф переходят в сточные воды и кубовые остатки в процессе обезвоживания дихлорэтана и ректификации дихлорэтана и винилхлорида.

3. Показано, что на производстве хлорфенолов и их производных основная эмиссия ПХДД/Ф приходится на товарный продукт и сточные воды, тогда как на производстве хлорированных олефиновых соединений основная эмиссия ПХДД/Ф происходит при высокотемпературном сжигании жидких хлорорганических производства. Выбросы ПХДД/Ф в атмосферу от установок сжигания токсичных отходов составляет не более 10% от общей их эмиссии, оставшаяся часть приходится на сточные воды, образующиеся при про-

мывке отходящих газов. Минимизация эмиссии диоксинов от печей сжигания отходов достигается при их непрерывной работе.

4. Оценена барьерная роль биологических очистных сооружений предприятий хлорорганического синтеза. Повышенное содержание органических веществ в сточных водах приводит к увеличению миграционной способности полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов путем образования устойчивых к седиментации ассоциатов, что обуславливает необходимость локальной очистки сточных вод от диоксинов в местах их образования. Обнаружено и экспериментально доказано образование 2,3,7,8-тетрахлордибензофурана в системе биологических очистных сооружений при неконтролируемом сбросе гипохлорита натрия.

5. Обнаружено, что при длительном хранении шламов от биологических очистных сооружений предприятий хлорорганического синтеза, содержащих диоксины и их предшественники, происходит миграция ПХДД/Ф как на поверхность шламонакопителя, так и в грунтовые воды, а также протекают процессы новообразования преимущественно октахлордибензо-*n*-диоксина и октахлордибензофурана, и их дехлорирования с последующим накоплением высокотоксичных 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*n*-диоксина и 2,3,7,8-тетрахлордибензофурана.

6. Предложены технические решения по уменьшению содержания диоксинов в химических продуктах и отходах производства. На основе предложенного механизма хлоролиза рекомендовано заменить графитовые хлораторы на металлические и дополнительно установить в технологической схеме производства узел перегонки перхлорэтилена, эффективно очищающий перхлорэтилен от ПХДД/Ф. Показана эффективность процессов соосаждения на гидроксидах алюминия и железа для очистки сточных вод от ПХДД/Ф.

7. Предложена унифицированная схема пробоподготовки для определения содержания ПХДД/Ф в химических продуктах хлорорганического синтеза. На примере производных хлорфеноксиуксусных кислот показана возможность использования микроэкстракционного концентрирования ПХДД/Ф из их водных растворов. Оценена опасность продуктов предприятий хлорорганического синтеза с точки зрения содержания в них ПХДД/Ф.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

Монография

1. **Хизбуллин, Ф.Ф.** Диоксины в жизненном цикле хлорорганических химических продуктов [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин ; - Уфа : Реактив, 2005. - 180 с. - 150 экз. - ISBN 5-88333-114-9.

Статьи, опубликованные в рекомендованных ВАК изданиях

2. Хизбуллин Ф.Ф. Загрязненность сельскохозяйственных ландшафтов Башкортостана гербицидом 2,4-Д и диоксинами [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин, Г.Я. Эстрина, Н.Н. Мавродиева, Ф.С. Хазиев, Э.А. Круглов, З.К. Амирова // Медицина труда и промышленная экология. - 1997. - №8. - С. 26-31.
3. Багаутдинов Ф.Я. Содержание гербицида 2,4-Д в серых лесных почвах и черноземах Южного Урала [Текст] / Ф.Я. Багаутдинов, Ф.С. Хазиев, Р.З. Абзалов, Ф.Ф. Хизбуллин // Агрохимия. - 1997. - №10, - С. 42-46.
4. Муслимова И.М. Проблема загрязнения гидросферы полихлорированными дибензодиоксинами и дибензофуранами [Текст] / И.М. Муслимова, Ф.Ф. Хизбуллин, Л.Н. Чернова // Экология промышленного производства. - 1999. - № 3-4. - С. 16-32.
5. Хизбуллин Ф.Ф. Полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны и обеспечение безопасности технических продуктов [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин, З.Ф. Шарафисламова, Л.Н. Чернова // Экология промышленного производства. - 1999. - № 2. - С. 22-25.
6. Шарафисламова З.Ф. Определение полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов в аминной соли 2,4-Д [Текст] / З.Ф. Шарафисламова, Ф.Х. Кудашева, Ф.Ф. Хизбуллин, Л.Н. Чернова // Вестник Башкирского университета. - 1999. - №2. - С. 34-36.
7. Чернова Л.Н. Определение массовых концентраций 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*n*-диоксина и 2,3,7,8-тетрахлордибензофурана в винилхлориде [Текст] / Л.Н. Чернова, Ю.А. Комина, З.Ф. Шарафисламова, Ф.Ф. Хизбуллин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2000. - Т. 66, - № 2. - С. 17-19.
8. Шарафисламова З.Ф. Микроэкстракционное концентрирование ПХДД/Ф в анализе аминной соли 2,4-Д [Текст] / З.Ф. Шарафисламова, В.Н. Майстренко, Ф.Ф. Хизбуллин, Ф.Х. Кудашева, Т.М. Астахова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2000. - Т. 66, №12. - С. 14-16.
9. Хизбуллин Ф.Ф. Воздушная и невоздушная эмиссия полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин // Экология промышленного производства. - 2004. - №3. - С. 45-49.
10. Хизбуллин Ф.Ф. Диоксины в сточных водах предприятий хлорорганического синтеза [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин // Башкирский химический журнал. - 2004. - Т. 11, - №4, - С. 93-97.
11. Хизбуллин Ф.Ф. Источники образования диоксинов при производстве гербицида 2,4-Д [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин // Башкирский химический журнал. - 2004. - Т. 11, - №4, - С. 98-102.
12. Хизбуллин Ф.Ф. Минимизация эмиссии диоксинов от печи сжигания токсичных отходов [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин // Экология промышленного производства. - 2005. - №1. - С. 39-43.

Статьи, опубликованные в иностранных журналах

13. Khizbullin F. Evaluation of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans emission from vinyl chloride-monomer production [Text] / F. Khizbullin, I. Muslimova, I. Khasanova, L. Chernova, J. Abdrachitov // Organohalogen Compounds. - 1998. - V. 36. - P. 225-228.
14. Khizbullin F. Removal of ultra traces PCDD/PCDF from vinyl chloride production waste waters [Text] / F. Khizbullin, L. Chernova, I. Muslimova // Organohalogen Compounds. - 1999. - P.199-202.

15. Khizbullin F. Formation of PCDD/PCDF in the process of incineration chemical waste [Text] / F. Khizbullin, I. Khasanova, L. Chernova, V. Maystrenko // Organohalogen Compounds. - 1998. - V. 36. - P. 237-240
16. Khizbullin F. Secondary dioxin pollution of water in the process of chlorination [Text] / F. Khizbullin, I. Muslimova, L. Chernova // Organohalogen Compounds. - 1999. - P. 203-206.
17. Khizbullin F. Dioxin emission by installation for chlororganic compounds production in the Republic of Bashkortostan, Russia [Text] / F. Khizbullin, V. Maystrenko, L. Chernova, I. Khasanova, I. Muslimova // Organohalogen Compounds. - 1999. - V. 41, - P. 207-210.
18. Khizbullin F. Studying the fate of PCDD/PCDFs in sludge pits during long storage. / F. Khizbullin, I. Muslimova // Organohalogen Compounds. - 2001. - V. 52. - P. 451-454.
19. Khizbullin F. The fate of PCDD/PCDF in different types of sludge pits. / F. Khizbullin, I. Muslimova // Organohalogen Compounds. - 2002. - V. 58. - P. 5-7.
20. Муслимова И.М. Очистка сточных вод от микроколичеств полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов [Текст] / И.М. Муслимова, Ф.Ф. Хизбуллин, Л.Н. Чернова // Химия и технология воды. - 1999. - Т. 21, - №4, С. 407-412.
21. Муслимова И.М. Гиперхлорирование воды как источник образования полихлорированных дибензофуранов [Текст] / И.М. Муслимова, Ф.Ф. Хизбуллин, Л.Н. Чернова // Химия и технология воды. - 2000. - № 2. - С. 198-206.

Статьи, опубликованные в других изданиях

22. Хасанова И.Р. Источники эмиссии и пути поступления полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и фуранов в окружающую среду. Эмиссия ПХДД/Ф от установки сжигания промышленных отходов ЗАО «Каустик», г. Стерлитамак [Текст] / И.Р. Хасанова, Ф.Ф. Хизбуллин, Л.Н. Чернова, Ю.К. Дмитриев // Башкирский экологический вестник. - 1998. - №3. - С. 31-34.
23. Хизбуллин Ф.Ф. Полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны. Источники эмиссии и поступление в окружающую среду [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин, Л.Н. Чернова, И.Р. Хасанова, В.Н. Майстренко // Башкирский экологический вестник. - 1998. - №1. - С. 31-38
24. Хасанова И.Р. Анализы снега и почвы с территории, прилегающей к установке сжигания хлорорганических отходов ЗАО «Каустик», г. Стерлитамак [Текст] / И.Р. Хасанова, Ф.Ф. Хизбуллин, Л.Н. Чернова // Башкирский экологический вестник. - 1999. - № 1 (4). - С. 23-26.
25. Муслимова И.М. Источники эмиссии и пути поступления ПХДД/Ф в окружающую среду. Сообщение 3. Загрязнение диоксинами сточных вод ЗАО «Каустик», г. Стерлитамак [Текст] / И.М. Муслимова, Ф.Ф. Хизбуллин, Л.Н. Чернова // Башкирский экологический вестник. - 1999. - № 2 (5). - С. 38-48.
26. Муслимова И.М. Проблема загрязнения осадков сточных вод полихлорированными дибензо-*n*-диоксинами и дибензофуранами [Текст] / И.М. Муслимова, Ф.Ф. Хизбуллин, Л.Н. Чернова // Экологическая химия. - 2000. - № 9(4). - С. 275-281.
27. Хизбуллин Ф.Ф. Проблема накопления полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов в шламонакопителях предприятий хлорорганического синтеза [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин, И.М. Муслимова // Экологическая химия. - 2001. - № 4. - С. 269-274.

Материалы симпозиумов, конференций и тезисы докладов

28. Хизбуллин Ф.Ф. Образование ПХДД/Ф при производстве глицерина АО «Каустик», г. Стерлитамак [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин, В.М. Журба // Тез. докл. Всерос. Конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-96». - Краснодар, 1996. - С. 219-220.
29. Хизбуллин Ф.Ф. Уфимская городская свалка как источник диоксинов [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин, Л.Н. Чернова, Х.Н. Зайнуллин // Материалы конференции «Промышленные и бытовые отходы. Проблемы и решения». - Уфа, 1996. - Ч. I. - С. 66-68.
30. Khizbullin F. Determination of PCDD/PCDF in products of chlorine industry [Text] / F. Khizbullin, L. Chernova, Z. Scharaphislamova, V. Maystrenko // Inter. Cong. On anal. Chem. - Moscow, Russia, 1997. - P. 89.
31. Khizbullin F. Levels of Chlorinated dibenzo-*p*-dioxin contaminants in products of chlorine industry of the Bashkortostan, Russia [Text] / F. Khizbullin, L. Chernova, Z. Scharaphislamova, V. Maystrenko // Inter. Cong. «Pittcon -98». - New Orleans, Louisiana, USA, 1998. - P. 1337.
32. Хасанова И.Р. Газо-воздушные выбросы установки сжигания - источник эмиссии полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов в атмосферу [Текст] / И.Р. Хасанова, Ф.Ф. Хизбуллин, Л.Н. Чернова // Тез. Докл. Конф. «Газоочистка-98: экология и технология». - Москва, 1998. - С. 28-30.
33. Муслимова И.М. Проблемы определения ПХДД/Ф в водных пробах [Текст] / И.М. Муслимова, Ф.Ф. Хизбуллин, Л.Н. Чернова // Тез. Докл. III Всероссийской конф. «Экоаналитика-98». - Краснодар, - 1998. - С. 344-345.
34. Муслимова И.М. Определение ПХДД/Ф в воде методом полунепрерывной экстракции [Текст] / И.М. Муслимова, Ф.Ф. Хизбуллин, Л.Н. Чернова, Т.М. Астахова // Тез. Докл. XI Российской конф. по экстракции. - Москва, 1998. - С. 262.
35. Khizbullin F. Determination of dioxin in waste waters of chlororganic industry [Text] / F. Khizbullin, V. Maystrenko, L. Chernova, I. Muslimova // III Intern. Symp. Chromatography and spectroscopy in environmental analysis «Instrumentaized Analytical Chemistry and Computer Technology». - Tagungsbund, 1998. - P. 320.
36. Хасанова И.М. Модификация метода пробоподготовки при анализе проб металлургического производства [Текст] / И.М. Хасанова, Л.Н. Чернова, Ф.Ф. Хизбуллин, Ю.А. Комина // Тез. Докл. IV Всеросс. Конф. «Экоаналитика-2000». - Краснодар, 2000. - С. 367-368.
37. Хизбуллин Ф.Ф. Инвентаризация источников эмиссии ПХДД/Ф в Республике Башкортостан [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин, И.Р. Хасанова, И.М. Муслимова // Диоксины и родственные соединения: экологические проблемы, методы контроля: Материалы Всероссийской конференции с международным участием. - Уфа, 2001. - С. 79-83.
38. Хизбуллин Ф.Ф. Разработка системы эколого-аналитического мониторинга сточных вод на примере ЗАО «Каустик» [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин, И.М. Муслимова // Тез. докл. всер. конф. «Диоксины и родственные соединения: экологические проблемы, методы контроля». - Уфа, 2001. - С. 88-91.
39. Хизбуллин Ф.Ф. Диоксины в продуктах хлорорганического синтеза./ Ф.Ф. Хизбуллин, З.Ф. Шарафисламова, И.М. Муслимова // Тез. докл. всерос. конф.

- «Диоксины и родственные соединения: экологические проблемы, методы контроля». - Уфа, 2001. - С. 134-135.
40. Хизбуллин Ф.Ф. Оценка эмиссии ПХДД/Ф при опытной эксплуатации печи сжигания опасных отходов [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин, И.Р. Хасанова, Т.М. Астахова, В.Н. Самойлов, М.П. Герасева //Тез. докл. всерос. конф. «Диоксины и родственные соединения: экологические проблемы, методы контроля». - Уфа, 2001. - С. 69-74.
41. Хизбуллин Ф.Ф. Увеличение токсичности диоксинсодержащих шламов при длительном хранении [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин, И.М. Муслимова // Тез. докл. 2-го Междунар. конгр. по управлению отходами «WasteTech-2001». - Москва, 2001. - С. 350-351.
42. Хизбуллин Ф.Ф. Особенности подготовки проб 2,4-дихлорфенокси-уксусной кислоты при определении полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин, В.Н. Майстренко, И.М. Муслимова // Тез. докл. всерос. конф. «Актуальные проблемы аналитической химии». - Москва, 2002. - Т. 2. - С.80-81.
43. Муслимова И. М. Оценка содержания полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов и дибензофуранов в нефтешламах [Текст] / И. М. Муслимова Э. М., Гатауллина, Ф. Ф. Хизбуллин //Материалы научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия-2002» - Уфа, 2002. - С. 208.
44. Khizbullin F. Waste of Chlororganic Synthesis Production Plants – A Source of Dioxin Hazard [Text] / F. Khizbullin, I. Muslimova, V Maystrenko. // International Ecological Forum “Environment and Human Health”. - St. Petersburg, 2003. - P. 603-604.
45. Хизбуллин Ф.Ф. Диоксины в промышленных предприятиях Республики Башкортостан [Текст] / Ф.Ф. Хизбуллин // Тез. докл. II Всероссийской конференции по проблемам диоксинов. - Уфа, 2004. - С. 2.
46. Майстренко В.Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии стойких органических загрязнителей [Текст] / В.Н. Майстренко, Ф.Ф. Хизбуллин // «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Материалы II Международного симпозиума. - Краснодар, 2005. - С. 54-55.